II 292874

ION UDREA

ELEMENTE DE CATALIZĂ ETEROGENĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
1995

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota II 292874
Inventar 797729

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ION UDREA

ELEMENTE DE CATALIZĂ ETEROGENĂ

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
-1995-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREŞTI
Cota II 292 874
Inventar 497 729
RUI695

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. EMILIAN ANGELESCU
Prof. dr. IOAN SĂNDULESCU

II

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti.
Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip, intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN – 973 – 575 – 021 – x

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuprins

	Pag.
Introducere	5
Cap. 1 - Principiile catalizei	7
1.1.-Activitatea catalitică şi viteza de reacţie	7
1.2.-Parametrii de apreciere ai activităţii catalitice	10
1.3.-Efectul de orientare al reacţiilor. Selectivitatea catalizatorilor.	11
1.4.-Mecanismul general de acţiune al catalizatorului.	13
1.4.1. Cazul reacţiilor termice.	14
1.4.2. Cazul reacţiilor catalitice omogene.	15
1.4.3. Cazul reacţiilor catalitice eterogene	19
1.5. -Etapele de desfăşurare ale reacţiilor catalitice eterogene.	21
1.5.1.Difuzia reactanţilor şi produşilor	22
1.5.2.Adsorbţia	26
1.5.2.1 Izoterme experimentale de adsorbţie.	28
1.5.2.2.Ecuaţia BET. Calculul suprafeţei specifice.	30
1.5.2.3. Fenomenul de histerezis. Teoria condensarii capilare.	32
1.5.2.4. Relaţii între forma buclei de histerezis şi forma porilor.	35
1.5.2.5. Izoterma lui Langmuir.	39
Cap. 2. -Catalizatori	45
2.1.-Catalizatori utilizaţi în procese industriale.	48
2.2 Prepararea catalizatorilor solizi.	57
Cap. 3 - Natura centrilor activi. Teorii ale catalizei eterogene.	71
3. 1. - Clasificare generală a mecanismului acţiunii catalitice.	71
3.2. - Tipuri de dezordine în reţele cristaline.	72
3.3. - Teoria centrilor activi a lui Taylor	74
3.4. - Teoria ansamblurilor active	77
3.5. - Teoria multipleţilor.	79
3.5.1.- Principiul corespondenţei geometrice.	79

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.2 - Factorul energetic în cataliza heterogena 88
3.6. Teorii electronice ale catalizei 94
3.6.1.- Metale 94
3.6.1.1. Cristale metalice. Teoria benzilor 94
3.6.1.2. Teoria lui Pauling 98
3.6.1.3. Chemosorbţia pe metale. 101
3.6.1.4. Reacţii pe catalizatori metalici 112
Cap. 4 Structura electronică a semiconductorilor. Teoria benzilor. 125
4.1 Semiconductori intrinseci şi extrinseci 125
4.2. Chemosorbţia pe semiconductori 133
4.2.1 Legături tari şi legături slabe 133
4.2.2.Disocierea unei molecule prin adsorbţie 145
4.2.3. Tranziţii între diferitele forme de chemosorbţie. 149
4.3. Rolul nivelului Fermi în cataliză. Reacţii acceptoare şi donoare 160
4.4 Promotori şi otrăvuri 169
Cap.5. Structura şi activitatea catalitică a izolanţilor 175
Cap.6. Cinetica reacţiilor catalitice eterogene 183
6.1. Cinetica reacţiilor catalitice în absenţa limitarilor difuzionale. 188
6.1.1. Reacţii monomoleculare de suprafaţă. 189
6.1.2. Reacţii bimoleculare de suprafaţă. 195
6.2. Cinetica reacţiilor catalitice în prezenţa limitarilor difuzionalee (cazul reacţiilor de ordinul întâi) 204
6.3. Aprecierea experimentală a domeniului în care se desfăşoară procesul catalitic 213
Cap. 7.Aprecierea activităţii catalizatorului după valoarea energiei de acttivare. Efectul de compensare 217

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducere

Prin termenul de cataliză se înțelege fenomenul de modificare a vitezei reacției chimice sub acțiunea unor substanțe specifice, numite catalizatori, care practic nu se modifică cantitativ în urma procesului. Catalizatorii pot cauza creșterea sau scăderea vitezei de reacție; în primul caz cataliza este denumită pozitivă, iar în al doilea caz negativă.

Acțiunea unui catalizator a fost descrisă pentru prima dată de Berzelius în 1836.

Primele mari aplicații industriale de catalizatori sunt legate de sinteza anhidridei sulfurice (Kuhlmann, 1838) și sinteza amoniacului (Haber, 1910).

Încercările de a explica reacțiile catalitice au suscitat un interes crescând în prima jumătate a secolului XIX și o serie de cercetatori ca Berzelius, Liebig, Döbereiner etc., au efectuat pentru prima dată reacții catalitice de reducere, oxidare, hidroliză.

Ca urmare a dezvoltarii cunoștiințelor de fizica și chimie de la începutul secolului XX apar primele școli de cataliză: Sabatier, Germain, etc.

Concepțiile teoretice asupra catalizei s-au dezvoltat odată cu aspectele teoretice legate de structura corpurilor solide. Cercetările cele mai importante din punct de vedere teoretic s-au efectuat mai ales în ultimele decenii. La baza lor se află lucrările lui Langmuir, Taylor, Rideal, Volkenstein, Hinshelwood, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorită descoperirii a noi procese și a unor noi catalizatori eficienți și selectivi precum și datorită generalizărilor teoretice efectuate în secolul XX, cataliza a dobândit o utilizare multilaterală atât în tehnologia organică cât și anorganică. Astfel, se poate menționa că în prezent peste 90 % din procesele industriale sunt procese catalitice.

Tipuri de cataliză. În cazul în care catalizatorul este solubil în mediul de reacție, cataliza implicată se numește omogenă, iar dacă catalizatorul constituie o fază distinctă de faza care reacționează, cataliza implicată se numește eterogenă.

Reacțiile în care reactanții sau produșii de reacție au rolul de catalizator sunt denumite autocatalitice.

Cantitatea de catalizator necesară pentru a modifica viteza unei reacții este foarte mică. Într-o prima aproximație, viteza unei reacții chimice se modifică direct proporțional cu concentrația catalizatorului. Catalizatorul participa la reacție în etapele ei intermediare, fiind eliberat spre sfîrșitul reacției într-o forma nemodificată chimic.

Din acest punct de vedere cataliza poate fi definită ca o modificare în numărul și natura etapelor elementare ale unui proces chimic sub acțiunea catalizatorului.

Numeroși compuși organici și anorganici solizi au proprietăți catalitice. Eficacitatea utilizarii drept catalizator a unei substanțe este determinată de totalitatea proprietăților ei fizico-chimice. În funcție de aceste proprietăți, catalizatorul are o acțiune specifică, el modificând numai viteza unei anumite reacții sau a unui grup definit de reacții.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 1. - Principiile catalizei

1.1 - Activitatea catalitică şi viteza de reacţie

Efectul practic al prezenţei catalizatorului este acela de a accelera viteza de reacţie comparativ cu aceeaşi reacţie care se desfaşoară termic (sute şi mii de ori).

Activitatea catalizatorului (creşterea vitezei de reacţie) poate fi explicată în general astfel:

Fie reacţia termică:

$$A + B \longrightarrow AB^{*} \longrightarrow \text{Produşi}$$

Aceeaşi reacţie, în prezenţa catalizatorului se desfăşoară conform schemei:

$$A + C \longrightarrow AC$$

$$AC + B \longrightarrow AB + C$$

Deci catalizatorul formează cu unul din reactanţi un produs intermediar (AC), care ulterior reacţionează cu celălalt reactant (B) ducând la produsul final (AB).

Compusul intermediar trebuie să fie instabil, bogat în energie liberă (în caz contrar reacţia se opreşte la prima fază şi în acest caz C devine un simplu reactant).

Rezultă că viteza de reacţie depinde de viteza de formare şi de descompunere a compusului intermediar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fie reacția monomoleculară care decurge după schema:

$$(1) \qquad AB \xrightarrow{k_1} A + B + Q \qquad r_1 = k_1 [AB]$$

În prezența catalizatorului aceeași reacție are loc după schema:

$$(2) \qquad AB + C \xrightarrow{k_2} AC + B \qquad r_2 = k_2 [AB] [C]$$

$$(3) \qquad AC \xrightarrow{k_3} A + C \qquad r_3 = k_3 [AC]$$

La echilibru, $r_2 = r_3$, adică compusul intermediar AC se formează și se descompune cu viteze egale.

Fie C_1 - cantitatea totală de catalizator,

C - cantitatea de catalizator neutilizat în reacție;

AC - cantitatea de catalizator blocat.

Atunci vom avea :

$$[C_1] = [C] + [AC] \qquad \text{sau} \qquad [C] = [C_1] - [AC]$$

În condiția $r_2 = r_3$:

$$k_2 [AB] [C] = k_3 [AC]$$

$$k_2 [AB] [C_1] = k_3 [AC] + k_2 [AB] [AC]$$

$$[AC] = \frac{k_2 [AB]}{k_3 + k_2 [AB]} [C_1]$$

și deci:

$$r_3 = \frac{k_2 k_3 [AB]}{k_3 + k_2 [AB]} [C_1]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezultă deci că timpul de existență al compusului intermediar AC depinde de viteza sa de transformare.

Să considerăm două cazuri limită :

Fie reacția ireversibilă A ⟶ B care, în prezența catalizatorului (C) formează un compus intermediar Z:

$$A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_3} B + C$$

Viteza și sensul procesului vor fi determinate de valorile constantelor k_2 și k_3 :

- dacă $k_2 >> k_3$, reacția se va desfășura cu viteză foarte mică, iar compusul Z este denumit complex intermediar de tip Arrhenius;
- dacă $k_2 << k_3$, reacția se va desfășura cu viteză foarte mare, iar Z este denumit complex intermediar de tip van't Hoff.

Deci în cele două cazuri, viteza de reacție depinde de viteza de descompunere a complexului intermediar.

Majoritatea reacțiilor catalitice sunt intermediare celor două cazuri limită. Compușii intermediari care se formează prin interacția reactanților cu suprafața catalizatorului sunt de cele mai multe ori instabili, deși există și cazuri în care ei sunt suficient de stabili pentru a exista în mod independent. Un asemenea exemplu îl constituie reacția de obținere a acetonei din acid acetic în prezența $CaCO_3$, la 500° C.

La 400° C :

$$2\,CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

La 500° C:

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

$$2\,CH_3COOH \xrightarrow{CaCO_3} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2. Parametrii de apreciere ai activității catalitice

Aprecierea activității catalizatorului este o problemă foarte dificilă deoarece ea depinde de o serie de factori ca: natura reacțiilor studiate, condițiile experimentale (temperatură, presiune, regim dinamic sau static, sistem omogen sau eterogen etc.). De aceea, de multe ori formulările cantitative ale acestei noțiuni nu sunt nici riguroase nici unitare fie din motive pur formale fie din cauza concepțiilor care stau la baza interpretarii fenomenului de cataliză.

Un impediment îl constituie faptul că activitatea catalizatorului se modifică în timp.

Principalii parametri de apreciere ai activității catalitice sunt:

a) -Conversia:

$$C\,\% = \frac{\text{moli "i" transformați}}{\text{moli "i" introduși}} \times 100 \qquad \left[\frac{\text{mol}\,\%}{\text{mol}}\right]$$

b) -Randament:

$$R\,\% = \frac{\text{moli "j" produs urmarit}}{\text{moli "i" reactant introdus}} \times 100$$

sau:

$$R\,\% = \frac{\text{moli "j" obținuti practic}}{\text{moli "j" obținuti teoretic}} \times 100$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) -Productivitatea catalizatorului;

$$L = \frac{\text{volum produs urmărit}}{\text{volum catalizator x timp}} \qquad \left[\frac{\text{l}}{\text{l x h}}\right]$$

d) -Viteza de reacţie:

$$r_{i,m} = \frac{\text{moli "i" transformaţi}}{\text{masa sau volum de catalizator x t (kg sau l) x h}} \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg sau l x h}}\right]$$

$$r_{i,s} = \frac{\text{moli "i" transformaţi}}{\text{suprafaţa activă x timp}} \qquad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ x h}}\right]$$

$$N_{i,j} = \frac{\text{molecule din specia "i" transformate (sau "j" formate)}}{\text{centru metalic x sec.}}$$

("turnover number")

e) constanta de viteză;

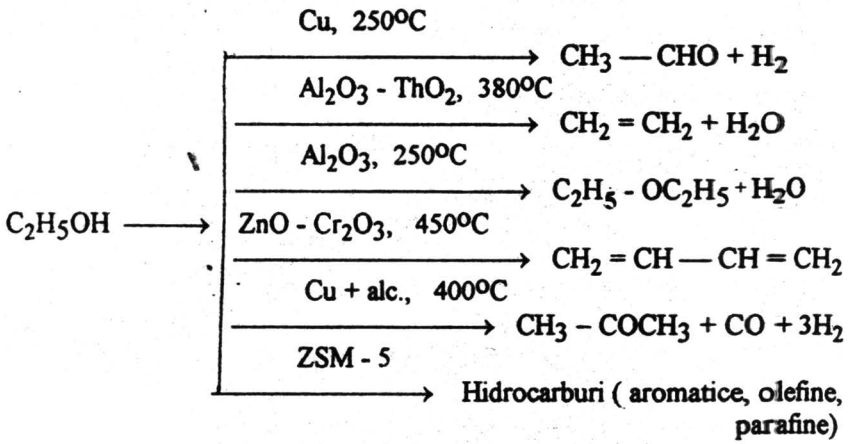
f) energia de activare şi factorul preexponenţial.

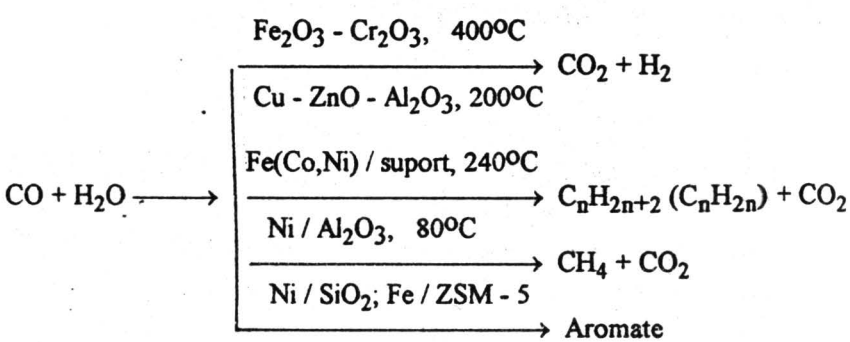
1.3. Efectul de orientare al reacţiilor. Selectivitatea catalizatorilor.

Adesea procesele catalitice se desfăşoară printr-o serie de etape intermediare care pot fi consecutive, paralele sau consecutiv-paralele. Rolul catalizatorului este acela de a modifica viteza acestor reacţii în mod diferit. În consecinţă, dacă o reacţie poate evolua în mai multe direcţii termodinamic posibile, prezenţa catalizatorului va favoriza numai una din aceste direcţii şi deci alegerea lui permite orientarea procesului în sensul dorit. Această proprietate a catalizatorului denumită selectivitate reprezintă deci capacitatea lui de a orienta procesul într-o anumita direcţie.

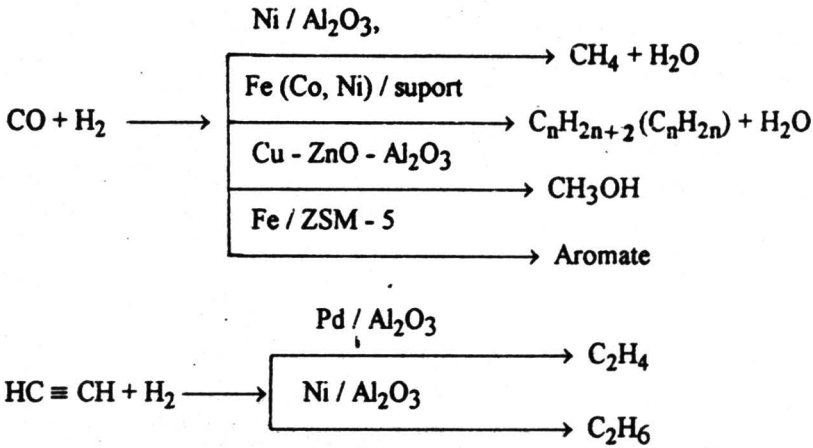
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemple:





https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Această acțiune specifică a catalizatorului de a dirija un proces în direcția dorită reprezintă una din principalele proprietăți care oferă avantajul aplicarii practice a catalizei în industrie.

Acțiunea selectiva a catalizatorului este explicată prin formarea de intermediari de natura chimică diferita pe catalizatori diferiți.

Selectivitatea unui catalizator se determina cu relația:

$$S_{i,j} = \frac{\text{mol "i" transformat în "j"}}{\text{moli "i" transformați}} \times 100 \qquad \left[\frac{\text{moli \%}}{\text{moli}}\right]$$

1.4. - Mecanismul general de acțiune al catalizatorului.

Procesele catalitice se desfășoară cu viteze mai mari decât cele necatalitice, deoarece ele necesită o energie de activare mai mică. Aceasta se datorește faptului că, în prezența catalizatorului, reacția are loc printr-o serie de etape succesive a caror energie de activare este mai mică decât cea a reacției necatalizate (termice).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4.1. Cazul reacţiilor termice.

Conform teoriei ciocnirilor, viteza unei reacţii depinde de frecvenţa ciocnirilor dintre moleculele de reactanţi. În condiţii de reacţie date, vor reacţiona numai moleculele activate, (cu nivel energetic înalt) prin ciocniri efective, în timp ce moleculele neactivate nu reacţionează (ciocniri neefective).

După Arrhenius, echilibrul:

$$a \rightleftharpoons a^*$$

între moleculele activate (a*) şi neactivate (a) depinde de temperatura în sensul deplasării lui spre dreapta odată cu creşterea temperaturii, conform ecuaţiei Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) ;$$

în care E reprezintă diferenţa dintre cantitatea de căldură a moleculelor activate şi a celor neactivate, adică energia necesară activării moleculelor pentru a depăşi o anumită barieră de potenţial, stabilită între starea iniţială şi finală a sistemului.

Teoria ciocnirilor a fost ulterior completată cu teoria complecşilor activaţi, conform căreia, moleculele activate formează, printr-o reacţie simpla de asociere, un complex activat care este în echilibru cu moleculele reactante (fig. 1.1.). Complexul activat (în care moleculele care îl compun se află într-o stare specială de tranziţie) considerat ca o specie moleculară diferită, are toate proprietăţile moleculelor obişnuite, cu excepţia că unul din gradele de libertate de vibraţie este înlocuit cu o mişcare de translaţie univocă, pe aşa numita coordonată de reacţie (de descompunere).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

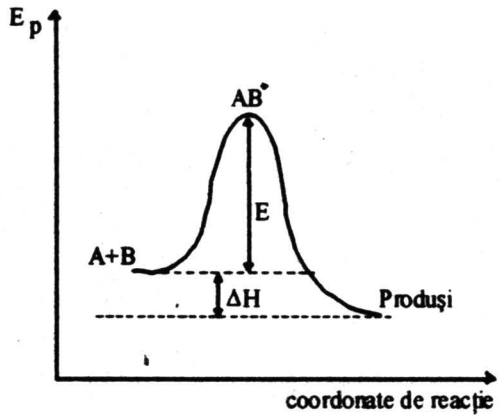


Fig. 1.1.Curba energiei potenţiale funcţie de coordonata de reacţie pentru procesele termice

Cazul reacţiilor catalitice.

Prezenţa catalizatorului face ca reacţia să se realizeze la un nivel energetic mai scăzut.

Faptul că procesele catalitice necesită energii de activare mai mici atestă că reacţiile catalitice decurg cu viteze mai mari decât cele necatalitice.

Explicaţia: considerând catalizatorul ca un partener care ia parte la reacţie, aceasta poate avea loc prin etape intermediare noi, fiecare dintre ele necesitând energii de activare mai mici decât reacţiile termice.

1.4.2 Cazul reacţiilor catalitice omogene.

Fie reacţia termica:

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Produşi}$$

În prezenţa unui catalizator C, aceeaşi reacţie are loc conform schemei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Formarea unui intermediar [AC] ca rezultat al reacţiei reversibile dintre catalizator şi unul dintre reactanţi:

$$A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [AC]$$

Formarea unui complex activat ca urmare a reacţiei intermediarului format cu cel de-al doilea reactant:

$$[AC] + B \xrightarrow{k_3} [ACB]$$

Formarea produşilor şi regenerarea catalizatorului:

$$[ACB] \xrightarrow{k_4} C + \text{Produşi} \qquad \text{(Fig.1.2.a.)}$$

sau: b)

$$A + B + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [ABC]$$

$$[ABC] \xrightarrow{k_3} C + \text{Produşi} \qquad \text{(Fig. 1.2. b.)}$$

Variaţia energiei potenţiale în funcţie de coordonata de reacţie pentru aceste cazuri sunt prezentate în figura 1.2 a.,b. Se observă că energia de activare a procesului catalitic este mai mică cu Δ E decât energia de activare a procesului decurgând în absenţa catalizatorului.

În fig. 1.2.b. se ilustrează cazul în care catalizatorul C_2 iniţiază un proces care în general nu are loc în absenţa sa, conducând la alţi produşi comparativ cu catalizatorul C_1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

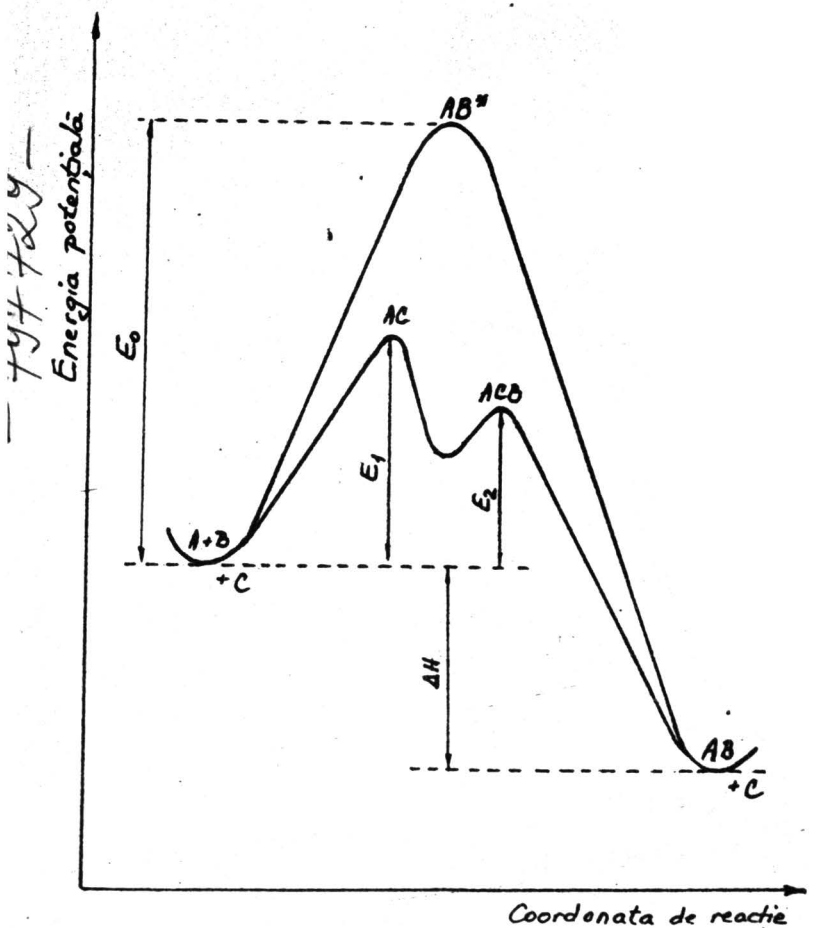


Fig. 1.2 a Curbele energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru procesele necatalitice și catalitice omogene (cazul a).

BIBLIOTE

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

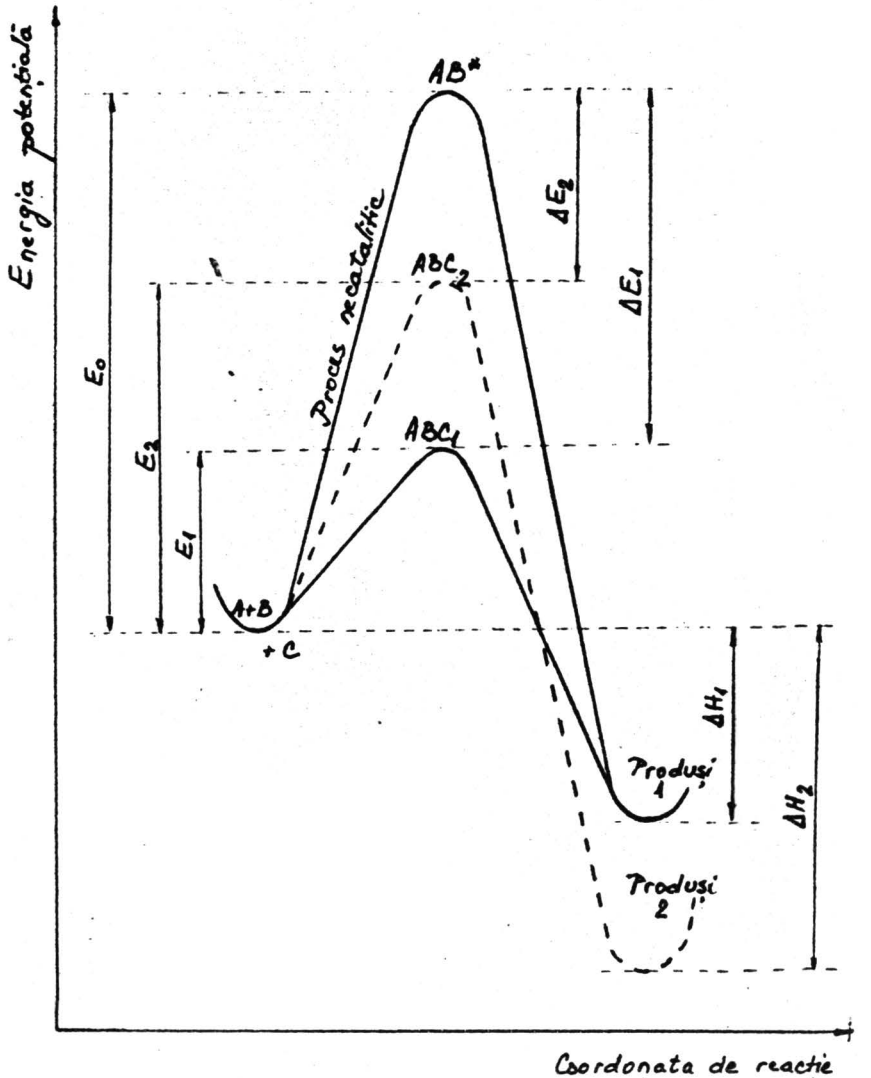


Fig. 1.2 b. Curbele energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru procesele necatalitice și catalitice omogene (cazul b).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4.3. - Cazul reacţiilor catalitice eterogene.

Să luăm reacţia bimoleculară având loc în absenţa catalizatorului:

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Produşi}$$

a cărei viteză creşte în prezenţa catalizatorului solid C, fără să provoace modificarea produşilor. Procesul va avea loc prin urmatoarele etape (fig.3.):

- adsorbţia reactanţilor pe suprafaţa catalizatorului:

$$A + B + C \longrightarrow (ABC)_{ads.}$$

Acest proces de regulă este un proces activat şi exoterm, adică starea $(ABC)_{ads}$ va avea o energie potenţială mai mică comparativ cu starea (A+B+C).

- transformarea stării adsorbite intr-una activă:

$$(ABC) \longrightarrow (ABC)^*.$$

Acest proces necesită consumul unei anumite energii E_r, denumită energie reală de activare a reacţiei catalitice eterogene.

- reacţia în stare adsorbită cu formarea produşilor adsorbiţi:

$$(ABC)^* \longrightarrow (\text{Produşi})\ C$$

- desorbţia produşilor de reacţie conducând la regenerarea catalizatorului:

$$(\text{Produşi})\ C \longrightarrow C + \text{Produşi}$$

Acest proces, este de asemenea activat, dar endoterm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

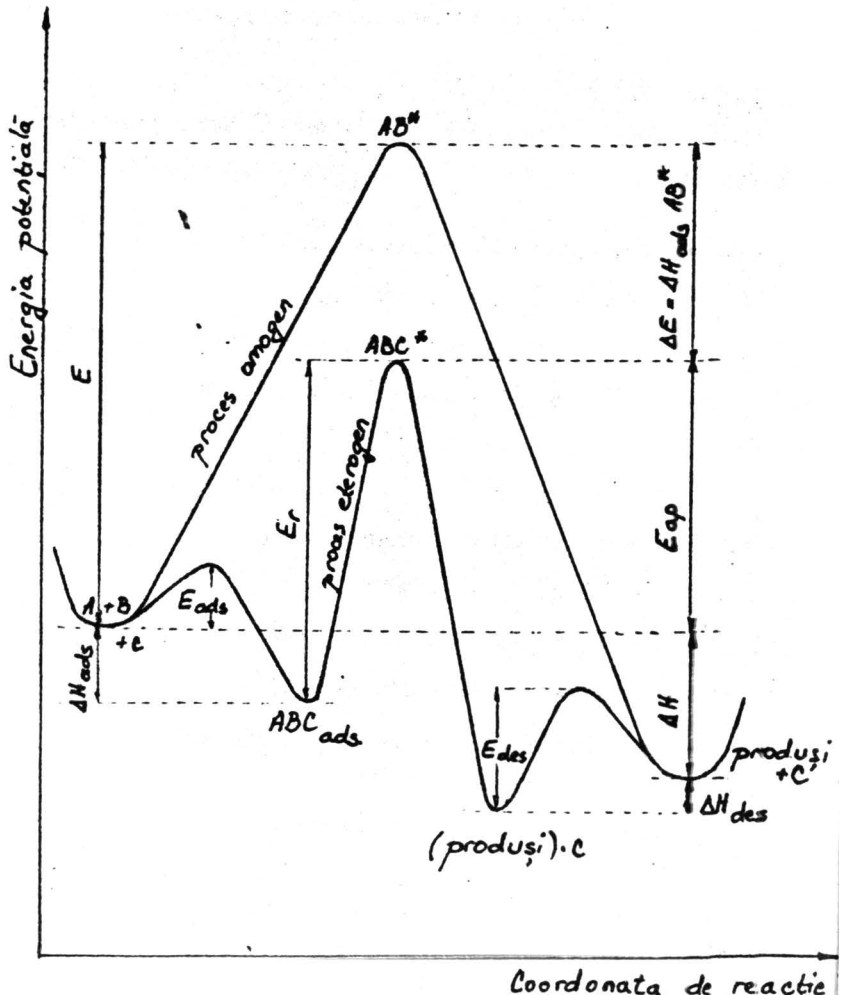


Fig. 1.3 Curba energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru un proces catalitic eterogen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.5. -Etapele de desfăşurare ale reacţiilor catalitice eterogene.

Procesele catalitice eterogene se desfăşoară prin interacţia între moleculele reactante adsorbite pe suprafaţa catalizatorului. Ciclul catalitic implica o serie de etape succesive care pot influenţa mai mult sau mai puţin asupra vitezei globale de transformare.

Aceste etape sunt ilustrate în figura 1.4:

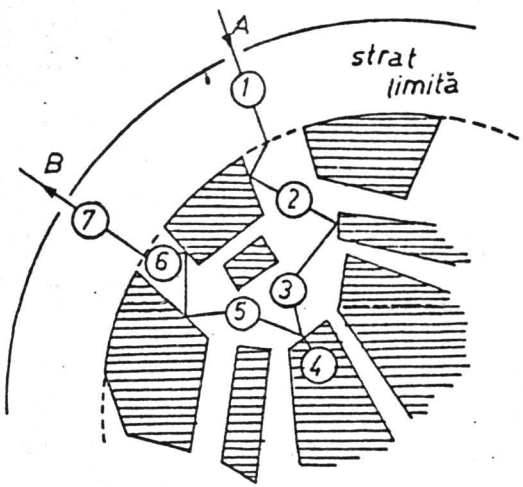


Fig. 1.4 -Etapele de desfăşurare ale reacţiilor catalitice eterogene.

1. - difuzia reactanţilor la suprafaţa externă a granulei de catalizator
2. - difuzia reactanţilor în porii catalizatorului.
3. - adsorbţia reactanţilor la suprafaţa.
4. - reacţia chimică.
5. - desorbţia produşilor de reacţie
6. -difuzia produşilor de reacţie de la suprafaţa internă spre cea externa
7. -difuzia produşilor de la suprafaţa externă a catalizatorului spre faza fluida

Etapele 1, 2, 6, 7, corespund proceselor fizice de transfer de masă spre granula de catalizator şi în interiorul acestei granule în general poroasă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapele 3, 4, şi 5 corespund fenomenelor chimice al caror ansamblu constituie transformarea chimică propriuzisa.

1.5.1. -Difuzia reactanţilor şi produsilor

Ceea ce contează la un catalizator solid este suprafaţa şi nu masa sa: activitatea specifică, adică activitatea per gram de catalizator este funcţie directă de activitatea sa intrinsecă şi de suprafaţa sa specifică. Activitatea intrinseca este activitatea pe unitatea de suprafaţa de catalizator (m^2) (sau de faza activă), suprafaţa specifică fiind suprafaţa catalizatorului în m^2 per gram catalizator (sau per g de fază activă pentru un catalizator suportat).

O activitate intrinsecă şi o suprafaţă ridicată nu sunt însă suficiente; mai trebuie ca reactanţii să poată atinge rapid suprafaţa activă şi ca produşii de reacţie să poată fi îndepărtaţi rapid de la această suprafaţă, pe care se desfăşoară reacţia.

Această deplasare a moleculelor din faza fluidă spre suprafaţa catalizatorului este conformă legilor difuziei.

Difuzia este un proces fizic care tinde să egalizeze concentraţiile. Cum pe o anumita porţiune a catalizatorului moleculele reactante dispar mai rapid, există o regiune în care concentraţia lor va fi mai slabă.

Se stabileşte deci un "curent de difuzie" spre suprafaţa catalizatorului şi legea lui Fick permite să se calculeze fluxul de molecule reactante, adică numărul de molecule de reactant care revin pe suprafaţa activă per cm^2 şi per secunda.

În practică, granulele de catalizator posedă o porozitate internă accesibila reactanţilor şi difuzia acestora poate avea loc în două etape:

a) -Difuzia externă (D_E) are loc în mediul din imediata vecinatate a granulei. În regim, granula de catalizator este înconjurată de un strat laminar, imobil, de grosime mai mare sau mai mică, format din molecule

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de reactanţi, produşi, diluanti pe care reactantul trebuie să-l strabată pentru a ajunge la suprafaţa externă a granulei de catalizator.Acest "film laminar" sau "film limita" opune deci o rezistenţa trecerii moleculelor de reactanţi şi provoaca o diminuare a concentraţiei care este forta motrice a difuziei.

Conform legii lui Fick fluxul de reactanţi care traversează acest strat limita este proporţional cu diferenţa concentraţiilor:

$$F \sim [C_h - C_s]$$

unde C_h reprezintă concentraţia reactantului în faza fluidă omogenă şi C_s concentraţia sa la suprafaţa externă a catalizatorului.

b) -Difuzia internă (D_I) are loc în porii catalizatorului care permit accesul reactanţilor la suprafaţa internă a solidului. acest tip de difuzie este cel mai important.

Difuzia în pori este totodată un proces mult mai complex decât difuzia externă şi poate avea loc prin mai multe mecanisme în funcţie de dimensiunea porilor catalizatorului:

-difuzie moleculară - în cazul porilor largi când diametrul mediu al porilor este mult mai mare decât drumul liber mijlociu al moleculelor de reactant.

-difuzia Knudsen - când diametrul mediu al porilor este de acelaşi ordin de mărime cu drumul liber mijlociu al moleculelor reactante

Rezultă că între suprafaţa granulei (C_s) şi un punct oarecare din interiorul solidului poros (C) se creează o diferenţă de concentraţie:

$$F \sim [C_s - C]$$

datorată rezistenţei opusa de mediul poros la transferul reactanţilor şi, mai ales, faptului că reactantul se consuma prin reacţia chimică la suprafaţa activă a porilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fluxul de reactanţi, în interiorul granulei, va fi deci proporţional cu diferenţa $[C_s - C]$.

Dacă viteza de reacţie observată este inferioară celei care ar fi atinsă când fluxul reactanţilor spre suprafaţa activă este suficient, se spune că există o "limitare difuzională" fie intergranulară sau internă fie extragranulară sau externă.

În cazul unei limitari intragranulare se defineşte un "factor de eficacitate" (η) ca raportul dintre viteza observată şi viteza atinsă în absenţa limitarilor difuzionale. El este dependent atât de condiţiile de reacţie (temperatura, presiune, compoziţia gazului reactant) cât şi de proprietăţile fizico-structurale ale catalizatorului (mărimea şi forma granulei de catalizator, porozitatea, dimensiunea şi forma porilor).

În funcţie de acestea, factorul de eficacitate variază în limitele:

$$0 \leq \eta \leq 1.$$

Valoarea 1 sugerează că toată suprafaţa catalizatorului este accesibila moleculelor reactante şi deci, în acest caz, nu există limitari difuzionale. Cu cât valoarea lui η e mai mică decât 1, cu atât gradienţii de concentraţie dintre suprafaţa externă şi cea internă sunt mai mari şi deci frînările difuzionale sunt mai accentuate.

Activitatea observată, respectiv constanta aparentă de viteză pe unitatea de volum, este dependentă de mai mulţi factori:

$$k_v \sim k_s \cdot S \cdot \eta$$

în care:

k_v - constanta de viteză a reacţiei pe unitatea de volum;

k_s - constanta de viteză a reacţiei raportată la unitatea de suprafaţă;

S - suprafaţa specifică a catalizatorului

η - factorul de eficacitate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorită faptului că viteza de reacţie este proporţională atât cu η cât şi cu suprafaţa şi că cei doi parametri variază în sens invers, pentru fiecare catalizator şi proces în parte este necesar să se găsească condiţiile pentru care produsul ($S \times \eta$) să fie optim.

În practica, o asemenea cerinţă poate fi realizată în cazul solidelor cu structura bimodală (bidispersă) de pori constituita atît dintr-o reţea de pori fini care să confere catalizatorului o suprafaţă mare, cât şi dintr-o serie de canale mai largi care să asigure accesul reactanţilor la această suprafaţă, precum şi îndepartarea rapidă a produşilor de reacţie.

Pentru trasarea spectrului de micropori (pori cu diametre mai mici de 200 A) majoritatea metodelor se bazează pe fenomenul de adsorbţie al azotului la temperatura azotului lichid (-196 °C). Izotermele de adsorbţie-desorbţie obţinute dau atât informaţii calitative asupra formei porilor cât şi cantitative privind suprafaţa specifică, volumul porilor şi distribuţia acestora după raze.

Distribuţia de macropori (pori cu diametre mai mari de 200 A) se obţine în mod obişnuit cu ajutorul metodei porozimetriei cu mercur).

Prin coroborarea rezultatelor obţinute prin cele două metode, reprezentând variaţia volumului de pori în funcţie de raze, se obţine o curbă cu două maxime, primul maxim reprezentând raza majoritară pentru micropori iar al doilea maxim, raza majoritară pentru macropori.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.5.2. - Adsorbția

Adsorbția este fenomenul prin care moleculele din faza fluidă sunt reținute pe suprafața solidului cu care sunt în contact.

Adsorbția poate să fie de natura fizica sau chimică și, de obicei, cele două fenomene au loc simultan dar cu intensitați diferite.

În condiții de presiune și temperatura determinate, oricare dintre ele poate deveni atât de mică încât poate fi neglijată. Diferențele dintre adsorbția fizica și cea chimică sunt ilustrate în tabelul 1.1

Tabelul 1.1 Diferențele dintre adsorbția fizica și chemosorbție

Criteriul	Adsorbție fizica	Chemosorbție
Adsorbant	-toate solidele	-anumite solide
Adsorbat	-toate gazele sub punctul critic (nu este specifică)	-anumite gaze chimic reactive (este specifică)
Tip de legătura	-Slabă (tip Van der Waals)	-Legături tari de tip covalent
Domeniu de temperatura	-Temperaturi joase	-În general temperaturi înalte
Căldura de adsorbție	-mică (~ ΔH_{liq})	-Înalte, apropiate de entalpia de reacție
Viteza de adsorbție și energia de activare	-Foarte rapidă, energie de activare mică	-Neactivată, E_a mici -Activată, E_a înalte
Acoperirea suprafeței	-Multistrat	-Monostrat sau mai puțin
Reversibilitatea	-Reversibila	-Adesea ireversibila
Importanță	-Determinarea proprietăților texturale (suprafața specifică, volum de pori, raza porilor)	- Determinarea concentrației superficiale a reactanților și a vitezei de adsorbție și desorbție, estimarea suprafeței centrilor activi, elucidarea cineticii reacțiilor de suprafața)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Criteriile de diferențiere sunt bine ilustrate de variația energiei potențiale în funcție de distanța de la suprafața pentru interacția unei molecule diatomice A_2 cu un metal M (fig. 1.5).

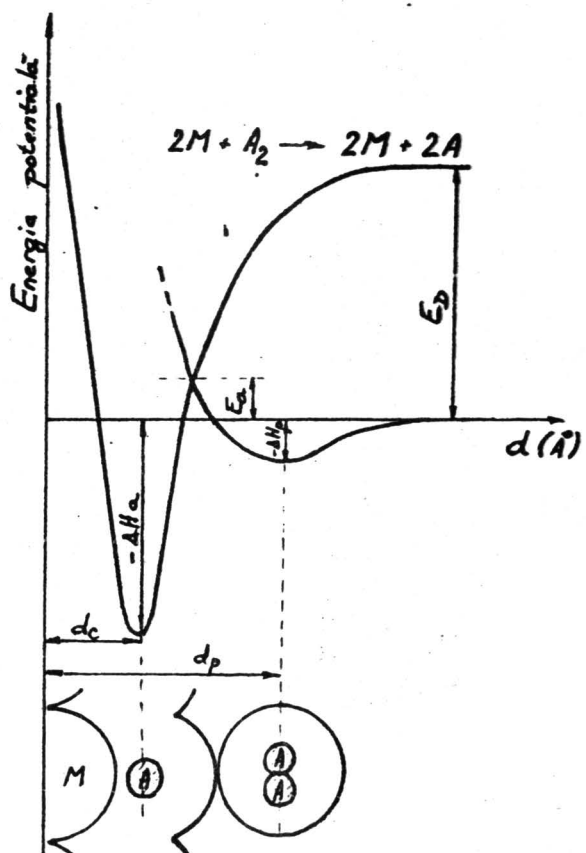


Fig. 1.5 -Curbele de energie potențială rezultate în urma interacției unei molecule diatomice A_2 cu o suprafața metalica.

Procesul de chemosorbție poate fi formulat astfel:

$$\begin{array}{l} A-A \\ -M-M- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} A & A \\ | & | \\ -M- & -M- \end{array}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Curba energiei potențiale pentru adsorbția fizică prezintă un minimum larg și puțin adânc la o distanța d_p de la suprafața; $-\Delta H_p$ reprezintă căldura adsorbției fizice a cărei valoare este similară cu cea a căldurii de lichefiere a gazului respectiv.

De notat că, în cazul acesta nu există nici o bariera de potențial la adsorbție.

Curba $E_p = f(d)$ pentru chemosorbție prezintă un minim adânc și îngust destul de apropiat de suprafața; $-\Delta H_a$ reprezintă căldura de chemosorbție; $-E_a$ reprezintă bariera de potențial la chemosorbție deci energia de activare a chemosorbției. Ea este energia minima pe care moleculele adsorbite fizic trebuie să o capete pentru a fi chemisorbite.

Mărimea acestei energii este determinată de forma curbelor energiei potențiale și în special de distanța relativă al minimului lor de la suprafață. Ea poate varia între zero și E_D (energie de disociere a moleculei A_2 în atomi).

✳ 1.5.2.1 -Izoterme experimentale de adsorbție.

Cantitatea de gaz adsorbită V, este o funcție de presiune, temperatură, natura adsorbantului și a adsorbatului.

$$V_a = f(P,T, \text{gaz, solid})$$

Pentru un adsorbant și adsorbat dat,

$$V_a = f(P, T,) \text{ gaz, solid}$$

La T = ct. se obține ecuația izotermei de adsorbție

$$V_a = f(P)_T, \text{ gaz, solid}$$

Dacă gazul se află sub temperatura sa critică, adică se găsește în stare de vapori, V_a se reprezintă în funcție de p/p_0 (presiune relativă).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În literatură au fost relatate numeroase izoterme de adsorbție găsite experimental. Cele mai multe dintre ele pot fi grupate în cinci tipuri, (fig. 1.6), după clasificarea lui Brundauer, Demming, Demming și Teller (BDDT).

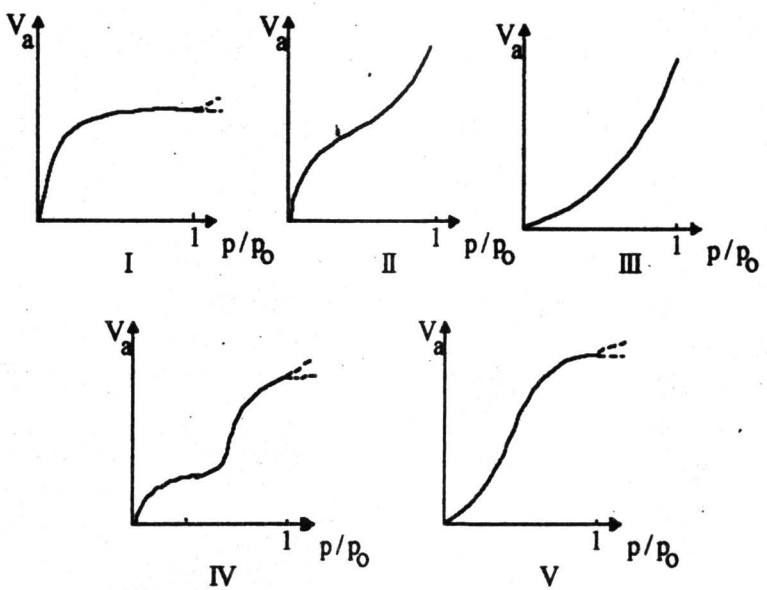


Fig.1.6. Izoterme de adsorbție în clasificarea BDDT.

S-a constatat că în funcție de proprietățile texturale, izoterma de adsorbție capată o formă caracteristică, ceea ce înseamnă că, între tipul de izotermă și natura adsorbantului există o anumită legătură. Astfel, în cazul unor adsorbanți cu pori foarte înguști se vor obține la adsorbție izoterme de tipul I, în timp ce adsorbanții cu pori medii, ca silicea sau alumina, dau izoterme de tipul IV.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă adsorbantul nu este poros, adică lipsit de suprafața internă, este de așteptat cu cea mai mare probabilitate o izoterma de tipul II.

În sfârșit, dacă interacțiunea dintre adsorbant și moleculele de vapori este mai mică decât cea dintre moleculele vaporilor însași va rezultă o izoterma de tipul III în cazul unui adsorbant neporos și o izoterma de tipul V pentru un adsorbant poros. În general însă aceste tipuri (III și IV) se întâlnesc foarte rar.

Solidele poroase care prezintă interes pentru cataliză dau în general izoterme de tipul IV.

1.5.2.2. Ecuația BET. Calculul suprafeței specifice.

Brunauer, Emmett și Teller au încercat să exprime printr-o ecuație generală izotermele de adsorbție.

Pornind de la premiza că adsorbția are loc cu formarea de straturi moleculare suprapuse (multistratul) ei au ajuns la urmatoarea relație (ecuația BET) care a stat la baza determinarii suprafeței specifice a catalizatorilor solizi:

$$\frac{p_a}{V_a \cdot (p_o - p_a)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p_a}{p_o}$$

unde:

p_a - presiunea de echilibru la adsorbție;

p_o - presiunea de saturatie a gazului adsorbit pe solid la temperatura de adsorbție (temperatura azotului lichid -196°C);

V_a - volumul de gaz adsorbit la presiunea Pa;

V_m - volumul unui strat monomolecular adsorbit;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C - constanta de adsorbție dependentă de energia de adsorbție din primul strat E_1 și de energia de condensare L:

$$C = e^{(E_1 - L)/KT}$$

p_a/p_o - presiunea relativă la adsorbție;

Din punct de vedere calitativ, ecuația BET descrie forma izotermelor de tipul II și IV, dar, cantitativ ea concordă cu datele experimentale numai în domeniul presiunii relative cuprinse între 0,05-0,35 (domeniul BET).

La $p/p_o < 0,05$ abaterile de la ecuația BET sunt atribuite de unii autori neuniformității suprafeței, adică a variației valorii E_1 de-a lungul acesteia.

La $p/p_o > 0,30$-0,35 eșecul ecuației BET s-ar datora porilor înguști care limitează grosimea filmului adsorbit.

Pentru un sistem adsorbat-adsorbant dat, Vm și C sunt constante astfel încât ecuația BET poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{p_a}{V_a \cdot (p_o - p_a)} = m \frac{p_a}{p_o} + b$$

și ecuația BET apare de forma $y = mx + b$.

Reprezentând

$$\frac{p_a}{V_a \cdot (p_o - p_a)} = f(p/p_o)$$

se obține deci o dreaptă din a cărei pantă se obțin m și b, care conduc la valoarea V_m:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V_m = \frac{1}{m + b}$$

Odată V_m cunoscut, se poate calcula uşor suprafaţa specifică a unui solid din relaţia:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{W} N A_m$$

în care: N - numărul lui Avogadro;
A_m - suprafaţa ocupată de o moleculă din stratul monomolecular adsorbit (pentru N_2, $A_m = 16,2\ A^2$)
W - greutatea probei de catalizator luată în experiment (g).

Drept absorbaţi se folosesc de obicei gaze inerte ca N_2, Ar, Kr, adsorbţia realizându-se la temperaturi scăzute. Cel mai adesea se foloseşte adsorbţia azotului la temperatura azotului lichid (-196 °C).

1.5.2.3. Fenomenul de histerezis. Teoria condensarii capilare.

Studiile experimentale au arătat că majoritatea catalizatorilor poroşi dau, la adsorbţie, izoterme de tipul IV (figura 1.7)

Caracteristica esenţială a izotermelor de tipul IV o constituie existenţa buclei de histereza alcătuita din cele două ramuri:

- ramura de adsorbţie BZC
- ramura de desorbţie CYB

Urmărind variaţia V_a cu p/p_o, diferitele porţiuni ale curbei din figura 1.7 pot fi interpretate în felul următor:

- să presupunem mai întâi că presiunea vaporilor creşte treptat. Moleculele de adsorbat încep să se fixeze pe pereţii porilor formând un strat multimolecular, marcat în figură prin porţiunea AB, a carui grosime creşte cu presiunea p_a fără să depaşească însă raza minima a porilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

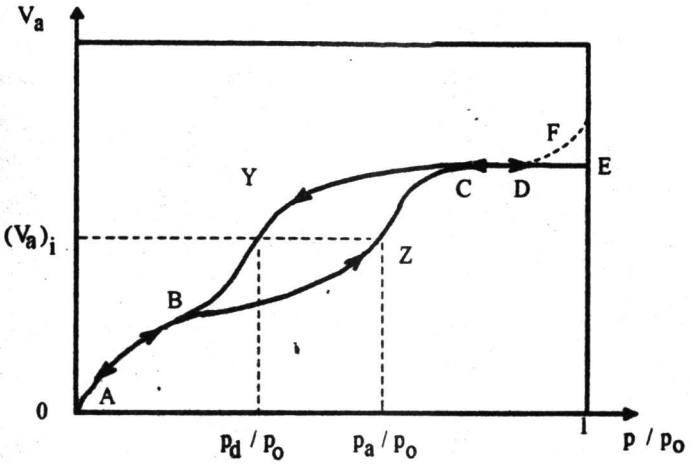


Fig. 1.7. Bucla de histereza pentru catalizatori poroşi.

Conform teoriei condensării capilare, emisă de Zsigmondy, în punctul B adsorbatul începe să se condenseze sub forma de lichid în porii adsorbantului, iar în punctul C porii sunt complet umpluţi cu lichid.

Tratarea cantitativa a teoriei condensării capilare a fost efectuată de Kelvin. Pe baza unor considerente termodinamice, el a arătat că presiunea de vapori deasupra unui lichid conţinut într-un capilar cilindric de raza r este dată de ecuaţia:

$$\ln (p/p_o) = -\frac{2V\sigma}{r_k RT} \cos\theta \qquad \text{(ecuaţia Kelvin)}$$

unde:

V - volumul molecular al lichidului;
σ - tensiunea superficială a lichidului;
θ - unghiul de contact dintre suprafaţa lichidului şi cea a solidului;
r_k - raza capilarului (raza Kelvin)

Semnul minus sugerează că p este mai mic decât p_o dacă $\theta < 90°$. De obicei se considera $\theta = 0$ şi $\cos\theta = 1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe baza ecuației lui Kelvin se poate calcula destul de ușor, pentru un lichid dat, valorile r_k (raza capilarului).

În regiunea BZC la o anumită presiune p_a, toți porii având o rază mai mică decât valoarea r_k calculată din ecuația lui Kelvin pentru valoarea particulară a lui p, vor fi complet umpluți cu lichid, în timp ce porii cu raze mai mari decât r_k conțin numai un strat multimolecular adsorbit. Porii din ce în ce mai mari se vor umple deci complet cu lichid pe măsura ce p_a crește. Din momentul în care toți porii sunt complet umpluți cu adsorbat în stare lichidă (corespunzator punctului C), pentru orice creștere a presiunii, volumul adsorbit rămâne aproape constant (porțiunea CDE). Ramura DF, atunci când ea apare, este atribuită macroporilor.

Dacă acum se procedează la o micșorare a presiunii, lichidul incepe să se evapore din porii complet umpluți numai atunci când presiunea de echilibru a atins o valoare critica p_d dată de ecuația Kelvin.

În porțiunile CDE și AB procesele de adsorbție și desorbție sunt reversibile.

În porțiunea CB însă, pentru o cantitate de vapori adsorbită dată, presiunea relativa (p_d/p_o) de pe ramura de desorbție este mai mică decât presiunea relativă corespunzătoare de pe ramura de adsorbție (p_a/p_o). Deci evaporarea adsorbatului dintr-un por de rază dată are loc la o presiune relativă mai mică decât presiunea la care s-a produs condensarea sa.

Rezultă, din motive termodinamice, că și potențialul chimic al adsorbatului este mai mic de-a lungul ramurii de desorbție. În consecință este mult mai probabil că ramura de desorbție să reprezinte starea de echilibru adevărat.

Din cele prezentate rezultă că volumul adsorbit apare ca rezultatul suprapunerii a două fenomene:

- adsorbția fizica pe peretii porilor (adsorbție în multistrat).
- condensarea capilară în pori.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci raza reală a porului va fi suma dintre r_k determinat din ecuația Kelvin și grosimea multistratului adsorbit (t).

$$r_p = r_k + t$$

Valorile lui t pot fi calculate din relația:

$$t = \frac{V_a}{V_m} \bar{\sigma} = n \bar{\sigma}$$

unde:

V_a = volumul adsorbit;
V_m = volumul stratului monomolecular;
$\bar{\sigma}$ = grosimea medie a unui strat monomolecular;
n = numărul de straturi monomoleculare;

1.5.2.4. Relații între forma buclei de histerezis și forma porilor.

Cercetările efectuate asupra proprietăților texturale ale solidelor poroase au condus la concluzia că între forma buclei de histerezis și forma porilor există o strânsa corelație.

Pe baza analizei datelor existente în literatura și a propriilor rezultate, De Boer a clasificat buclele de histerezis în cinci tipuri atribuindu-le forma de pori corespunzatoare (fig. 1.8)

Cea mai mare frecvență o au tipurile A, B și E. Tipul A este caracterizat prin faptul că ramurile de adsorbție și desorbție sunt paralele între ele și practic verticale. acest tip de histerezis apare în cazul solidelor cu un spectru îngust de pori de forma cilindrica, cu secțiune constanta sau variabila, (dar cu raza părților largi apropiată de raza părților înguste), deschișI la ambele capete.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

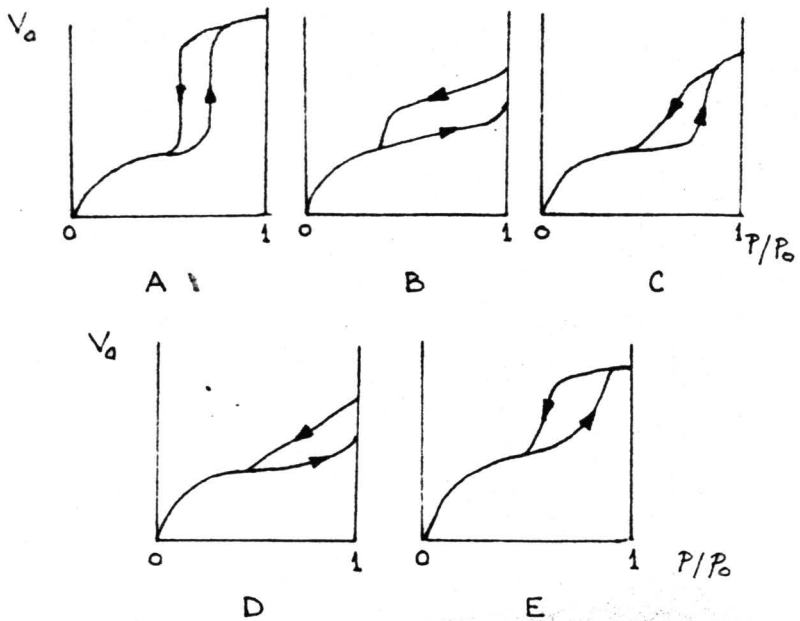


Fig.1.8 . Tipuri de bucle de histerezis din clasificarea De Boer.

Tipul B se caracterizează prin aceea că ramura de adsorbție are forma izotermei de tipul II (din clasificarea BDDT) în timp ce ramura de desorbție prezintă o porțiune aproape verticală. Acest tip de histerezis apare în cazul porilor formați din placuțe paralele care nu sunt rigid legate între ele.

Tipul E este caracterizat prin forma de triunghi a buclei de histerezis. El apare în general în cazul porilor tubulari care prezintă constrictii pronunțate sau în cazul porilor de tip calimară (în care corpul este mult mai mare decât raza gâtului).

Desigur tipurile de bucle de histerezis prezentate reprezintă cazuri limita, în practica intilnindu-se izoterme de adsorbție-desorbție care constituie diferite combinatii ale acestora.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Distribuția mărimii porilor

Izotermele de adsorbție-desorbție stau la baza determinării distribuiției volumului de pori în funcție de raze pentru catalizatorii solizi.

Deoarece izoterma de adsorbție este o relație de forma:

$$V = f(p)$$

iar ecuația Kelvin de forma:

$$P = f(r_k)$$

se poate deduce ușor o relație de forma:

$$V = f(r_k)$$

în care r_k este raza Kelvin.

Știind că raza porului, r_p, este dată de suma:

$$r_p = r_k + t$$

în care t reprezintă grosimea filmului adsorbit și avînd relația:

$$t = f(p)$$

se poate calcula funcția:

$$V = f(r_p)$$

care reprezintă funcția de distribuție a volumului de pori în funcție de raze.

Considerând porii de formă cilindrică, Barret, Joyner și Halenda (BJH) au elaborat o metodă de calcul pentru distribuția mărimi porilor, materializată prin relația:

$$\Delta V_p = R_n \cdot \Delta V_n - R_n \cdot c \cdot \Delta t \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj}$$

în care:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ΔV_p este volumul unui grup de pori având raze cuprinse într-o limită îngustă, de exemplu 5Å;

$$Rn = r_n^2/(r_{kn} + \Delta t_n)^2$$

ΔV_n - volumul de gaz desorbit conform izotermei, corespunzător intervalului de raze considerat;

Produsul $R_n \cdot c \cdot \Delta t = C$ este tabelat;

$A_{pj} = 2V_p/r_p \cdot 10^4$ reprezintă suprafaţa porilor în intervalul considerat.

Final se reprezintă $\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$; se obţine curba diferenţială de distribuţie a volumului de pori (cu raze mai mici de300 A) în funcţie de rază, maximul curbei reprezentând raza majoritară a microporilor (r_{micro}).

Determinarea distribuţiei volumului de macropori (cu raze mai mari de300 A) în funcţie de rază se realizează cu ajutorul metodei porozimetriei cu mercur.

Metoda se bazează pe proprietatea mercurului de a nu uda catalizatorii solizi. Din această cauză mercurul nu va intra în pori decât sub presiune.

Relaţia între presiune şi raza porului este :

$$p = 2\sigma/r_p \cdot \cos\theta$$

în care:

p reprezintă presiunea necesară pentru a forţa mercurul să pătrundă în porul de rază r;

σ - tensiunea superficială

θ - unghiul de contact dintre mercur şi solid.

Această relaţie constituie baza metodei mercur-porozimetrice pentru determinarea distribuţiei mărimii porilor cu raze cuprinse între 75-75.000 Å.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Practic metoda constă în realizarea contactului dintre proba de catalizator degazat şi mercurul lichid, observându-se apoi contracţia de volum a mercurului funcţie de presiune datorată pătrunderii acestuia în masa poroasă.

Final se reprezintă $\Delta V_p/\Delta \log r_p = f(\log r_p)$, maximul curbei reprezentând raza majoritară a macroporilor (r_{macro}).

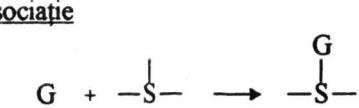
1.5.2.5. - Izoterma lui Langmuir.

Primele încercări de a interpreta curbele izotermelor de adsorbţie au fost efectuate de Langmuir studiind adsorbţia gazelor pe diverse metale la temperaturi înalte şi presiuni scăzute, condiţii în care adsorbţia fizică este neglijabilă.

Modelul fizic propus de Langmuir joacă un rol important în cataliză. El porneşte de la urmatoarele ipoteze:

- suprafaţa este uniformă;
- adsorbţia are loc cu formarea unui monostrat pe suprafaţă;
- procesul este dinamic şi, în condiţii date, se stabileşte un echilibru între adsorbţie şi desorbţie.

a) Adsorbţia fără disociaţie



Fie θ fracţia de suprafaţa acoperita cu un strat monomolecular.

Viteza de adsorbţie va fi proporţională cu numărul de ciocniri dintre moleculele de gaz şi suprafaţa rămasă încă liberă:

$$r_a = k_a\, p\, (1-\theta)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Viteza de desorbție este proporțională cu numărul moleculelor adsorbite:

$$r_d = k_d \theta$$

La echilibru:

$$r_a = r_d$$

De unde:

$$\theta = \frac{k_a \cdot p}{k_d + k_a \cdot p}$$

Notând $k_a/k_d = K$, atunci se obține ecuația izotermei lui Langmuir:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

care este reprezentată grafic în figura 1.9

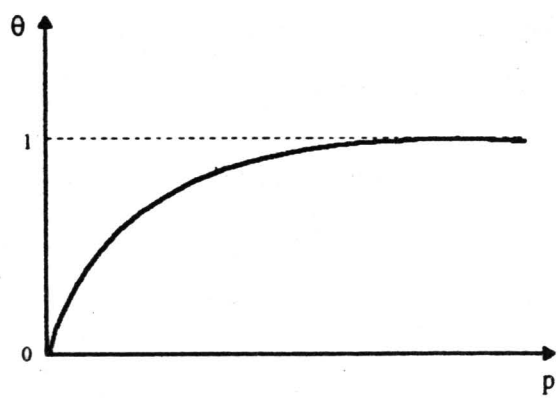


Fig 1.9 Izoterma lui Langmuir

Cazuri limită:

- dacă se lucrează la presiuni mici ale reactantului sau acesta se adsoarbe slab, astfel încât $Kp<<1$, atunci lim $\theta \cong Kp$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

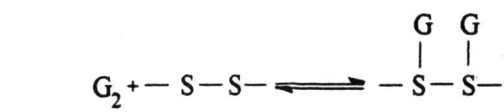
- dacă se lucrează la presiuni mari ale reactantului sau acesta se adsoarbe puternic, astfel încât Kp>>1, atunci lim θ =1, ceea ce explica forma izotermei.

La presiuni mici ale reactantului adsorbţia este proporţională cu presiunea, dar pe măsura creşterii acesteia apare o limită peste care, presiunea nu mai are nici o influenţa (formarea monostratului).

b) Adsorbţia cu disociaţie.

Uneori, procesele de adsorbţie au loc cu disocierea moleculei pe suprafaţă. De exemplu, hidrogenul se adsoarbe pe metale atomic, fiecare atom de hidrogen ocupând un atom de suprafaţă.

În cazul disocierii moleculei în două specii ($H_2 \longrightarrow 2H$) procesul poate fi reprezentat sub forma:



Procesul de adsorbţie trebuie să fie considerat ca o reacţie între molecula de gaz şi doi centri de suprafaţă. Viteza de adsorbţie poate fi scrisă ca:

$$r_a = k_a\, p\, (1 - \theta)^2$$

Procesul de adsorbţie implica reacţia dintre doi atomi adsorbiti şi viteza de desorbţie este deci proporţională cu pătratul fracţiei de suprafaţă acoperită:

$$r_d = k_d\, \theta^2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La echilibru cele două viteze sunt egale şi vom avea:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (k_a/k_d \cdot p)^{1/2} = K^{1/2} \cdot p^{1/2}$$

şi deci:

$$\theta = \frac{K^{1/2} p^{1/2}}{1 + K^{1/2} p^{1/2}}$$

La presiuni mici ale reactantului: $K^{1/2}p^{1/2} << 1$ şi:

$$\theta = K^{1/2}p^{1/2}$$

La presiuni mari ale reactantului $K^{1/2}p^{1/2} >> 1$ şi:

$$1 - \theta = \frac{1}{K^{1/2} p^{1/2}}$$

c) <u>Adsorbţia competitiva</u>

Izoterma de adsorbţie pentru două gaze adsorbite pe aceeaşi suprafaţa prezintă o mare importanţă în cinetica reacţiilor chimice de suprafaţă, implicând cei doi componenti, de exemplu, A şi B.

Să consideram că θ_A fracţia acoperită cu molecule din specia A şi θ_B fracţia acoperită cu molecule din specia B. Fracţia ramasa libera va fi:

$$(1 - \theta_A - \theta_B)$$

Componentele A şi B se adsorb fără disociaţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Vitezele de adsorbție și desorbție vor fi:

pentru A:

$$r_a = k_a\, p_A\, (1 - \theta_A - \theta_B)$$
$$r_d = k_d\, \theta_A$$

pentru B:

$$r_a = k_a\, p_B\, (1 - \theta_A - \theta_B)$$
$$r_d = k_d\, \theta_B$$

La echilibru, $r_a = r_d$.

Notând $K = \frac{k_a}{k_d}$ se va obține:

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = K_A\, p_A$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = K_B\, p_B$$

De unde rezultă:

$$\theta_A = \frac{K_A\, p_A}{1 + K_A\, p_A + K_B\, p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B\, p_B}{1 + K_A + K_B\, p_B}$$

Din aceste ecuații rezultă că fracția de suprafață acoperită de unul din gaze este micșorată dacă presiunea celuilalt crește. Aceasta se datorește faptului că moleculele A și B sunt în competiție pentru un număr limitat de centri superficiali (adsorbție competitivă).

Adsorbția nu mai este competitiva dacă A și B se adsorb pe centri diferiți.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest caz:

$$\theta_A = \frac{1}{1 + K_A p_A} \quad \text{şi} \quad \theta_B = \frac{1}{1 + K_B p_B}$$

Ecuaţia izotermei lui Langmuir prezintă un deosebit interes practic în studiile de cataliză.

Totuşi trebuie avut în vedere că teoria lui Langmuir se referă la cazul ideal al suprafeţei solide omogene şi uniforme cu centrii de atracţie identici şi independenţi unii de alţii. Aceasta înseamnă că legătura de adsorbţie este la fel de puternică pe fiecare centru şi este independentă de faptul că centrii vecini sunt ocupaţi sau nu, adică nu se ia în consideraţie interacţia moleculelor cu centrii vecini.

Pntru cazul suprafeţelor reale s-au propus o serie de ecuaţii empirice, dintre care cele mai importante sunt:

- izoterma lui Freundlich: .

$$\theta = a\, p^{1/n}$$

în care a şi n sunt constante; $n > 1$.

Relaţia a fost justificată de scăderea exponenţială a căldurii de absorbţie cu creşterea gradului de acoperire.

- izoterma lui Temkin:

$$\theta = 1/f \ln a\, p$$

în care a şi f sunt constante ce depind de căldura de adsorbţie, care scade liniar cu θ la grade mici de acoperire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 2. Catalizatori

Utilizarea corpurilor solide drept catalizatori în procese industriale are la bază urmatoarele proprietăţi: activitate, selectivitate, durată de viaţa, rezistenţa mecanica.

Activitatea şi selectivitatea unui catalizator, sunt dependente de proprietăţile chimice ale componentei active, compoziţia de fază, structura cristalină cu defecte, topografia suprafeţei (configuraţia: suprafaţa - muchie - colt), precum şi proprietăţile texturale (suprafaţa specifică, volum de pori, distribuţia marimii porilor).

Numărul componentelor active variază de la un catalizator la altul. În multe cazuri se obţine o activitate ridicată prin combinarea unei componente de bază (metal, oxid, sare metalică) care poate fi mai mult sau mai puţin activă cu una sau mai multe componente adiţionale care pot, dar nu este obligatoriu, să fie active din punct de vedere catalitic. Aceste adaosuri pot acţiona drept activatori (promotori) sau inhibitori. Promotorii măresc activitatea catalizatorilor în timp ce inhibitorii o scad. În reacţiile complexe se poate elimina o reacţie secundară nedorita printr-o acţiune parţială a inhibitorului. Un efect asemănător îl au aşa numitii diluanţi care, prin combinare cu componenta activă pot modifica selectivitatea catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Durata de viaţa. Activitatea catalizatorului nu este constantă în timp ci comportă trei etape: perioada de activare, perioada de staţionaritate şi perioada de îmbătrânire. (fig.2.1)

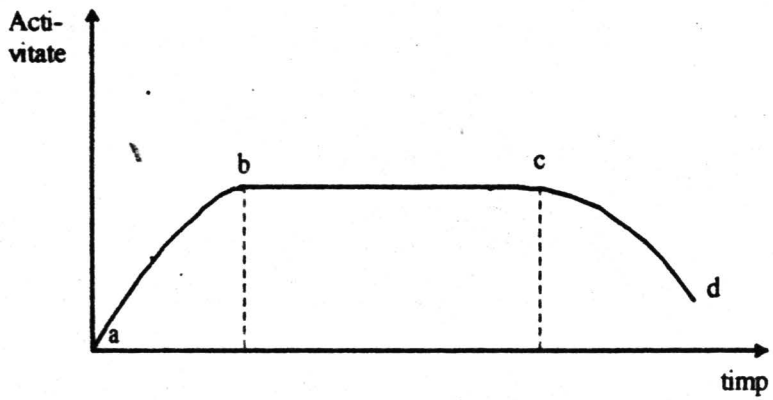


Fig.2.1 - Variaţia activităţii catalizatorilor industriali cu timpul de funcţionare.

I (ab) - perioada de activare;

II (bc) - perioada de stationaritate (activitate constantă);

III (cd) - obosirea progresiva a catalizatorului (îmbatrânirea).

În industrie, activitatea catalizatorului se apreciază după durata de activitate constantă: cîteva saptamâni pâna la câtiva ani.

Scăderea progresiva a activităţii se poate datora:

- micşorării dispersiei componentei active ca urmare a unor efecte de sinterizare datorate supraîncălzirilor locale;
- pierderii de componentă activă;
- transfer de fază;
- acoperirea, blocarea suprafeţei active cu diferite substanţe provenite din reacţii secundare (cărbune, compuşi macromoleculari);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- otrăvirea suprafeței cu substanțe aflate în amestecul de reacție, care poate fi reversibila (când suprafața catalizatorului se poate regenera) sau ireversibila (otrava formează cu suprafața combinații stabile).

Rezistența mecanică.

Catalizatorii industriali trebuie să posede o bună rezistență mecanică, deoarece ei sunt supuși la solicitări mecanice de diferite intensități ca, de exemplu:

- forțe mecanice exterioare în timpul transportului și la umplerea reactorilor;
- tensiuni interne produse ca urmare a proceselor de oxidare și a creșterilor bruste de temperatura și presiune;
- greutate proprie;
- dilatari și contracții termice;
- curenți puternici de gaz reactant, etc.

Rezistența mecanică este determinată de numărul contactelor pe unitatea de suprafață dintre particulele care formează solidul. Numărul de contacte este dependent de dimensiunile particulelor, de modul de împachetare al acestora cât și de structura poroasă. Cu cât porii sunt mai fini, împachetarea este mai compactă și numărul de contacte mai mare.

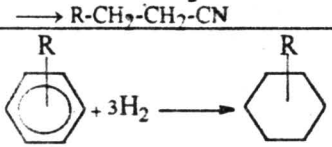
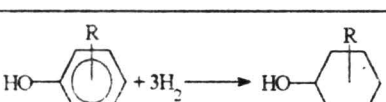
În cursul prelucrării corpurilor poroase (îndeosebi în faza de fasonare), pot apare tensiuni interne latente, care încep să se manifeste după o anumită perioadă de timp prin distrugerea parțială a contactelor în etapele ulterioare de prelucrare sau în timpul funcționării, având ca rezultat scăderea rezistenței mecanice a catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.1. Catalizatori utilizaţi în procese industriale.

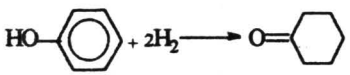
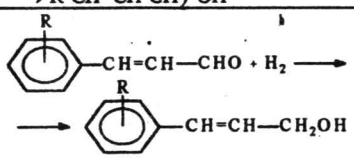
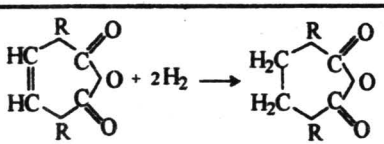
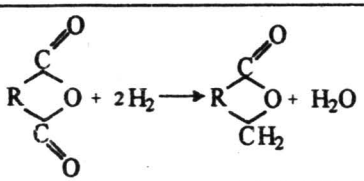
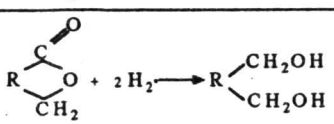
În tabelele 2.1 - 2.6 sunt prezentaţi catalizatorii utilizaţi în principalele procese catalitice, iar în tabelul 2.7, otrăvurile şi modul lor de acţiune asupra acestora.

Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare

Tipul de reacţie	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$-C \equiv C- + H_2 \longrightarrow -CH=CH-$	hidrogenare selectivă	Pd/SiO_2; Pd/suport; catalizator Lindlar = catalizator de Pd ce conţine Pb, inhibitorul fiind chinolina; (Zn, Cu, Pb. Cr, amine + combinaţii cu sulf)
$-CH=CH-CH=CH- + H_2 \longrightarrow -CH=CH-CH_2-CH_2-$	diolefine în prezenţa olefinelor	Pd/Al_2O_3
$-CH=CH- + H_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2-$	-trecerea acidului linoleic la acid linolic -coagularea grasimilor	Ni - Raney
$R-CH=CH-CHO + H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CHO$		Pt - metal /suport
$R-CH=CH-CN + H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CN$	dicianbutena la nitril adipic	Pd / cărbune
	R = H sau R = radicali alchil,aril carboxil, amino, alchil-amino, hidroxil, alcoxi.	Ni - Raney Rh /suport
		Pd / suport

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare (continuare)

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
		Pt / suport
$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow$ $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + 2\,H_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	aldehida butirică la butanol	Ni / suport
$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$	aldehida crotonica la 2 buten-1-ol	Pt / suport (Zn, Fe)
		Pd / suport
$R\text{-}COOH + H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2O$	acid adipic la hexandiol	Co - Raney
		Pd / suport
	- Anhidrida acidului succinic la lactona butirica	Ni/SiO_2
		Ni/SiO_2

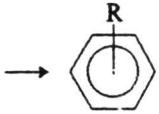
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare (continuare)

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$R - CO - Cl + H_2 \rightarrow RCHO + HCl$	- reacția Rosenmund	$Pd/BaSO_4$ (compuși cu sulf)
$R - CN + 2H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2$	- nitril adipic la hexametilendiamina	a) Co Raney b) Fe (Mn,P)
$R - CH = CH - CN + 2H_2 \rightarrow$ $R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$		- cromit de Cu (Ba)
$R - CH = NOH + H_2 \rightarrow R - CH_2 \cdot NHOH$		- Pd sau Pt/suport
$R - CH = NOH + 2\,H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2 + H_2O$		a) Rh/suport b) la pH scazut, Pt/cărbune
$R-CO-R' + H_2 + NH_3 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-R' + H_2O$		- Co sau Ni/suport
$x\,ROH + NH_3 \xrightarrow{H_2} \begin{cases} \rightarrow R_2NH + 2H_2O \\ \rightarrow RNH_2 + H_2O \\ \rightarrow R_3N + 3H_2O \end{cases}$	$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow{H_2}$ $\rightarrow$ metilamine $+ H_2O$	- Ni/suport
$R - NO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow R - NH_2 + 2\,H_2O$	nitrobenzen la anilină	a) cromit de Cu (Ba) b) Pd/cărbune
Sinteza amoniacului: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	- procedeul HABER - BOSCH	Fe; (Al_2O_3, K_2O, MgO, CaO, SiO_2)

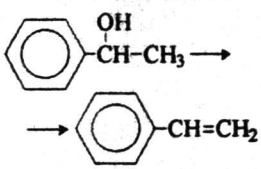
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.2. Catalizatori pentru dehidrogenare şi dehidrogenare oxidativă

Tipul de reacţie	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}R' \xrightarrow[-H_2]{[O]} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$	n-butene ⟶ butadienă PETRO-TEX DOW CHEMICAL SOHIO (NIPPON KAYAKU) izopentan + izopentenă→ → izopren :(SHELL)	- ferită de Mg; (P+Ni) - fosfat de Ca (Sr, Ni) - Bi + molibdat (molibdat de Ni, Co, Fe, Bi); (P, K).,Fe_2O3 (Cr_2O3, K_2O) - fosfat Ni -Ca
$R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} R\text{-}CH{=}CH_2$ unde R = radical alchil sau aril	etilbenzen ⟶ stiren (BASF)	Fe_2O_3 (Cr_2O_3, K_2O)
$CH_3\text{—}(CH_2)_n\text{—}CH_3 \xrightarrow{-H_2}$ 	n-heptan ⟶ ⟶ toluen	Pt/Al_2O_3; Zeoliţi
$R_2CH\text{—}OH \xrightarrow{-H_2} R_2C{=}O$	ciclohexanol → → ciclohexanona	ZnO; (metale alcaline şi alcalino-pamantoase)
Obţinerea gazului de protectie $2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$		Ni /suport ceramic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.3 Catalizatori pentru hidratare/deshidratare

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R' + H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow$ $R\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}R'$	$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ (SHELL)	H_3PO_4/ SiO_2
$R\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}R' \xrightarrow{-H_2O}$ $\longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$		$NaPO_3$ / SiO_2; zeolit; Al_2O_3
$R\text{-}COOH + NH_3 \rightarrow RCN + 2H_2O$	$HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH \rightarrow$ $\rightarrow NC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CN$	H_3PO_4 / SiO_2
$HO{-}(CH_2)_4{-}OH \xrightarrow{-H_2O}$ $\longrightarrow (CH_2)_4O$	$HO{-}(CH_2)_4{-}OH \longrightarrow$ $\longrightarrow$	zeoliți în forma H

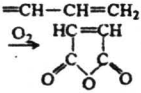
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.4 Catalizatori pentru conversia monoxidului de carbon

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH$	-procedeu de sinteză a metanolului la presiune înaltă (BASF) - idem, la presiune joasă	$ZnO - Cr_2O_3$ Cu;($ZnO-Al_2O_3$; $ZnO - Cr_2O_3$)
$n\ CO + 2\ nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$		Cu; (metale alcaline /ZnO)
$(2n-1)CO + (n+1)H_2 \longrightarrow \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$		Cu; (metale alcaline/ ZnO)
$nCO+2n\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ $2nCO + (n+1)\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2$	Sinteza FISCHER-TROPSCH	Fe;Co;Ni(Cu;K_2O; SiO_2 ; Al_2O_3)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-metanizare (procedeu SNG) -metanizare la temperatura joasă (procedeul DEOXO)	Ni / Al_2O_3 Ru / suport
$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	-conversie la temperatura ridicată -conversie la temperatura joasă	$Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ Cu; ($ZnO - Al_2O_3$)
Reformare cu abur $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2)H_2$		Ni / suport ceramic (CaO; MgO)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.5 Catalizatori pentru reacţii de oxidare

Tip de reacţii	Exemplu	Catalizator	Promotor	Procedeu
$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$	propenă ⟶ acroleină	Cu_2O / suport	Se	SHELL DISTILLERS
$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$ $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ $\xrightarrow{O_2}$ 	n - butena →(butadiena) → anhidrida acidului maleic n - butan → anhidrida acidului maleic	V_2O_5 / P_2O_5 V_2O_5 / P_2O_5	Cu,Nb, Li,V, W, Ni	KURRAY; ICI; GULF R.D. MONSANTO
Olefină + acid acetic + O_2 → ester al alcoolilor nesaturati	+ CH_3COOH;+ O_2 etena ⟶ → acetat de vinil +CH_3COOH;+O_2 propena ⟶ → acetat de alil	Pd / Au Pd	metal alcalin Bi + K	HOECHST/ BAYER HOECHST
$R{-}CH{=}CH{-}R + 1/2O_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}R$	$\xrightarrow{O_2}$ etena ⟶ oxid de etena [R-Cl]	Ag / suport	K;Rb;Cs	SHELL
$R{-}CH_2OH \xrightarrow{O_2}$ $\longrightarrow R{-}CHO$	metanol ⟶ aldehida formică	Ag MoO_3. Fe_2O_3		BASF (t°înaltă) MONTE-CATINI (t°joasă)
$\xrightarrow{O_2}$ olefine, parafine → → acid acetic, aldehida formica, - acetica	n-butenă → acid acetic (+ HCOOH)	Vanadat de Ti		CHEM WERKE HÜLS KURRAY
$\xrightarrow{O_2}$ arene → acizi, anhidride acide, chinone	benzen → anhidrida acidului maleic o-xilen → anhidridă ftalică naftalina → anhidridă ftalica antracen →antra-chinonă	MoO_3/ V_2O_5/P_2O_5 V_2O_5/TiO_2 pe suporţi fasonaţi V_2O5/ $K_2S_2O_7$/SiO_2 V_2O_5		BASF

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.6 Catalizatori de purificare a gazelor

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotori)
A. autootrăvire cu produși de reacție 1- tip "pat" dublu a) Reducere NO_x b) Oxidarea hidrocarburilor și a CO 2- tip "pat" simplu Eliminarea simultană a NO_x, CO și hidrocarburi	$NO + CO \rightarrow 1/2N_2 + CO_2$ $C_nH_m + (n+m/2)O_2 \rightarrow$ $\rightarrow nCO_2 + m/2\ H_2O$ (BOSCH)	Pt/Ru/ suport ceramic (monoliți) Pt/Pd/ suport ceramic (monoliti) Pt/Rh/suport ceramic;oxizi ai metalelor grele
B. $2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$	(CLAUS)	Al_2O_3 activă
C. Purificarea fină a) eliminarea de mici cantități de Cl și S din gaze b) eliminarea cantităților mici de CO și CO_2	$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	Cu/suport ZnO $NiAl_2O_4$ Ni/Al_2O_3 Ru/suport

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 2.7 Otrăvurile pentru catalizatori şi modul lor de acţiune în cadrul unor procese catalitice industriale

Reacţia	Componenta activă	Otrăvuri	Modul de acţiune
Sinteza NH_3	Fe	-Compuşi cu S, Se, Te, As, P, halogeni	-Chemosorbţie puternică cu formare de compuşi stabili
		-O_2, H_2O, NO	-Oxidarea suprafeţei feritice. Reducere posibilă în condiţii de sinteză cu gaz reactant fără oxigen, însoţită de sinterizare puternică
		-CO_2	-Reacţie cu promotori alcalini.
		-CO	-Chemosorbţie puternică, metanizare lentă, sinterizare accelerată
		- hidrocarburi nesaturate	-Chemosorbţie puternică, hidrogenare lentă
		-lubrifianţi	Acoperire cu film a suprafeţei catalizatorului, cocsare
Hidrogenare	Ni;Pt;Pd;Cu	-Compuşi cu S, Se, Te, As, P, halogeni	-Chemosorbţie puternică
		- Hg şi Pb	-Formare de combinatii stabile
		-O_2	-Film oxidic de suprafaţă
		-CO	-Ni formează la temperaturi sub 180° C, compuşi carbonilici volatili
Reacţii de cracare	Alumosilicat	-amine, H_2O	-Blocarea centrilor activi
Oxidarea amoniacului	Pt-Rh	-Compuşi cu P, As, Sb,Pb, Zn,Cd, Bi	-Formare de combinaţii stabile
		- oxid de fier	-Descompunerea NH_3
		-oxizi alcalini	-Reacţie cu Rh_2O_3
Oxidarea SO_2	V_2O5 - K_2S_2O7	-Compuşi cu As	-Formare de compuşi stabili
Postcom-bustie autogenă	CuO	-compuşi cu S -compuşi cu halogeni	-Formare de compuşi stabili -Formare de compuşi stabili
	Pt	-compuşi cu halogeni	-Formare de compuşi stabili

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2 Prepararea catalizatorilor solizi.

Pentru a putea fi utilizaţi într-un proces industrial, catalizatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- activitate ridicată;
- selectivitate mare în produsul dorit;
- durată mare de funcţionare;
- stabilitate în timp;
- sensibilitate mică la supraîncalziri şi otrăvuri;
- să se regenereze uşor;
- metoda de preparare cât mai simplă;
- materiile prime din care se prepară să fie cât mai ieftine.

Analiza de corelaţie a principalilor factori care concură la prepararea unui catalizator industrial este prezentată în schema din figura 2.2

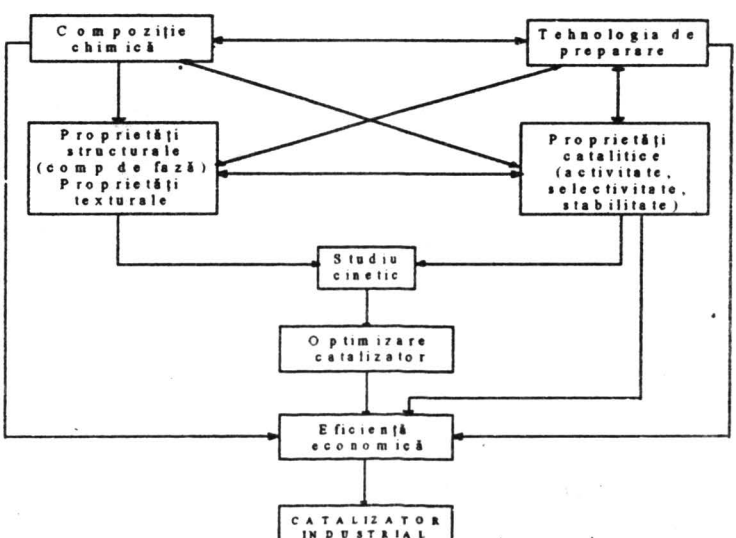


Fig.2.2 Analiza de corelaţie a principalilor factori care concură la obţinerea unui catalizator industrial

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Factorul determinant îl reprezintă compoziția chimică. În funcție de aceasta și de tehnologia de preparare se obțin anumite proprietăți structurale și texturale care, la rândul lor determina proprietățile catalitice ale solidului.

La rândul lor, condițiile de preparare influențează marcant proprietățile fizice (suprafață activă, structură poroasă și rezistența mecanică) cât și compoziția de fază a catalizatorului.

Rezultatele studiilor cinetice corelate cu proprietățile fizico-structurale pot conduce la alegerea variantei optime a sistemului catalitic

Tehnologia de fabricație a catalizatorilor solizi :

I - **Pe cale uscată** :

a) solid $\longrightarrow$ solid +gaz

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + CO_2$$

$$Ni(COOH)_2 \xrightarrow{t^\circ} NiO + CO_2 + H_2O$$

b) solid + gaz $\longrightarrow$ solid +gaz

$$H_2PtCl_6 + 2H_2 \longrightarrow Pt + HCl$$

II - **Pe cale umedă**:

a) metoda de precipitâre
b) metoda de coprecipitare
c) metoda mecano- topochimica
d) metoda de impregnare

a)Precipitarea. Principiul metodei consta în precipitarea componentei care interesează din soluția apoasă a unei sări a acesteia, cu un agent de precipitare adecvat și în condiții experimentale bine determinate pentru a se asigura o bună reproductibilitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prepararea SiO_2

-precipitare bazică :

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl + 3H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2NaCl + 2NH_4OH$$

-precipitare acidă :

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + Na_2SO_4$$

$$Si(OH)_4 \xrightarrow{t^\circ} SiO_2 + H_2O$$

Prepararea Al_2O_3

$$Al(NO_3)_3 + 3\ NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\ NH_4NO_3$$

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + H_2O$$

Precipitarea conduce la formarea de noi faze într-o fază preexistentă (germinare). Stadiul de germinare este o stare metastabilă care se stabilizează printr-un fenomen spontan de creştere numit cristalizare.

Viteza de creştere a cristalului este dată de relaţia:

$$r = m\,(Q - S)\,/\,S$$

in care: m -constantă de proporţionalitate,

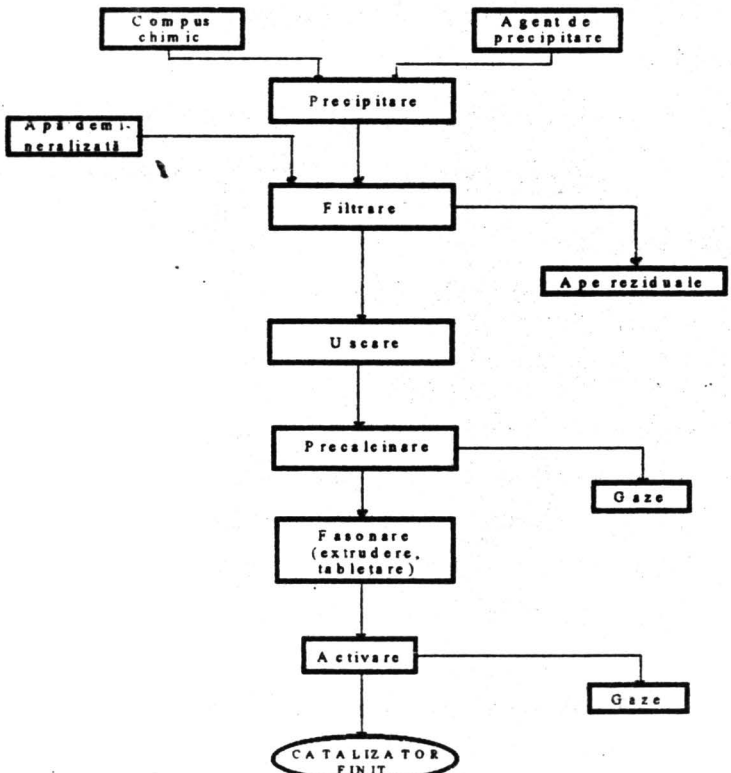
Q - concentraţia soluţiei care trebuie precipitată,

S -solubilitatea la echilibru

Cu cât Q este mai mare se obţin particule cristaline mai mari, care înglobează însă o cantitate crescută de impurităţi. Avantajul lor este o filtrare uşoară. Particulele extrtem de fine se obţin la precipitarea din soluţii mai diluate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fluxul tehnologic de fabricare a catalizatorilor prin precipitare cuprinde urmatoarele etape :



b) Coprecipitarea presupune amestecarea a două sau mai multe săruri cu un agent de precipitare.

În figura 2.3 se prezintă schema tehnologica de preparare a catalizatorului Fe_2O_3 - MoO_3 prin coprecipitare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

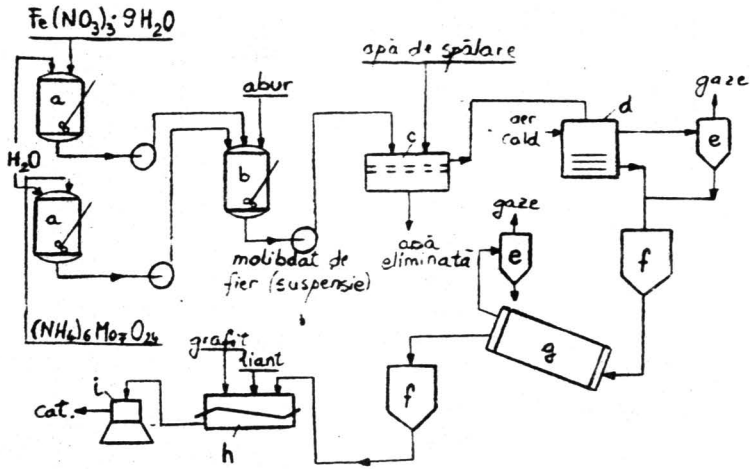


Fig2.3 Schema instalației de obținere a catalizatorilor de Fe_2O_3 - MoO_3 prin coprecipitare

a) vas de dizolvare; b) vas de precipitare; c)filtru nuce ;d)etuvă; e)ciclon; f) depozit; g) cuptor pentru calcinare; h) omogenizator; i)mașină de tabletat

c) Metoda mecano-topochimică de preparare a Al_2O_3 se bazează pe reacția în fază solidă la interfață între sarea de aluminiu cristalohidrat cu NH_4HCO_3 sub acțiunea forțelor mecanice. Reacția se desfășoară în trei faze:

- fluidizarea masei de reacție prin contactarea reactanților sub acțiunea forței mecanice;
- întărirea masei de reacție;
- descompunerea intermediarului format la faza de întărire cu degajare de CO_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Procesul presupune ulterior aceleaşi etape ca la precipitare (filtrare, uscare, calcinare). Produsul obţinut după uscare prezintă o structura de hidroxialuminocarbonat de amoniu care, prin calcinare, conduce la alumină:

$$NH_4[Al(OH)_2CO_3] \cdot nH_2O \xrightarrow{150 - 170^\circ} AlOOH \xrightarrow{t > 400^\circ} Al_2O_3$$

Funcţie de condiţiile de preparare (de exemplu prin alegerea sărurilor şi a rapoartelor dintre componentele active, a unei anumite concentraţii şi valori de pH a soluţiilor finale, tipului şi ordinii introducerii soluţiilor iniţiale, temperaturii, a valorii pH-ului şi a gradului de amestecare din timpul precipitarii, a timpului de precipitare, a pH-ului apei de spălare s.a.m.d), variază cristalinitatea, marimea granulei, porozitatea şi compozitia chimica a precipitatului sau a gelului.

Figura 2.4. ilustrează influenţa condiţiilor de preparare asupra proprietăţilor catalizatorului $MoO_3.Fe_2(MoO_4)_3$.

Se preferă soluţiile ai caror ioni perturbatori pot fi uşor de eliminaţi prin spălarea precipitatului sau care nu deranjează prin prezenţa lor în catalizatorul finit. La precipitare sunt preferati anionii care se descompun uşor pe cale termica (carbonaţii, carboxilaţii, nitraţii) sau cationi de tip amoniu. Acestia prezintă avantajul că se pot îndeparta chiar printr-o spălare superficială, comparativ cu altii care necesita o spălare mai avansată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Urmatorii ioni sunt dispuşi în ordinea usurinţei cu care se îndepartează prin spălare :

$$ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} \quad şi \quad Na^+ > K^+$$

În apa de spălare se introduce de obicei o sare (de regula NH_4NO_3), care favorizează schimbul ionilor nedoriti de pe suprafaţa precipitatului cu ionii NH_4^+ şi NO_3^-.

Timpul îndelungat şi temperatura înaltă de precipitare măresc cristalinitatea precipitatului. Intensitatea slabă de amestecare precum şi precipitarea discontinuă micşorează omogenitatea probei.

Dacă precipitatul se filtrează greu înseamnă că s-a obţinut un gel. Gelurile se pretează în special la catalizatorii sau la suporţii cu faze oxidice (ceramice, silicagel, silicaţi). Condiţiile de obţinere a gelurilor influenţează puternic porozitatea şi rezistenţa acestora.

La sistemele multicomponente obţinute prin coprecipitare şi formare de geluri se înregistrează o omogenitate bună, ceea ce nu implică întotdeauna şi o activitate crescută. Dacă un sistem multicomponent include atât componenta activă cât şi suportul se obţine un catalizator bun atunci cînd se prepara cele două geluri prin precipitare separată, care apoi se omogenizează, sau cînd se precipită componenta activă cu gelul suportului. O alternativă simplă şi des utilizată o constituie omogenizarea soluţiei de componenta activă cu gelul suportului. Se obţine o diferenţiere şi mai pregnantă a celor două componente atunci cînd constituienţii activi precipită pe pulberea suportului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

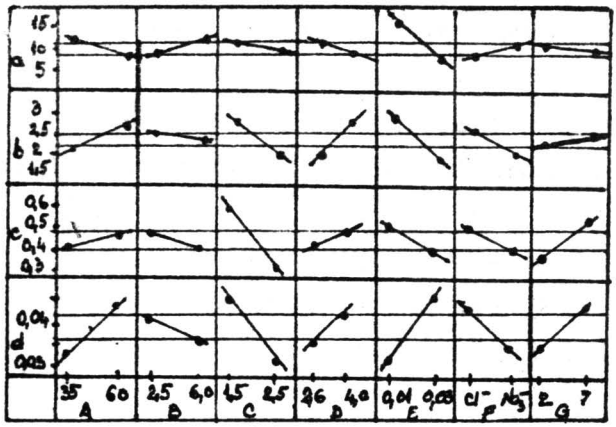


Figura 2.4. Influenţa condiţiilor de preparare asupra proprietăţilor unui catalizator [MoO_3 - $Fe_2(MoO_4)_3$]

a - suprafaţa specifică;
b - raport molar Mo / Fe;
c - activitatea la oxidarea metanolului [l / h.g];
d - activitatea la oxidarea metanolului [l / h.m^2];
A- temperatura de precipitare [^oC];
B - pH initial al solutiei de molibdat;
C - pH-ul la sfirşitul precipitarii;
D - raportul molar Mo / Fe pentru solutiile iniţiale;
E - concentraţia solutiei de molibdat;
F - anionul sarii de fier;
G - pH-ul apei de spălare.

După spălare şi filtrare precipitatul este supus operaţiilor de uscare şi calcinare (activare), fiecare dintre acestea influenţând în mare măsură proprietaţile fizico-structurale ale catalizatorului finit. Astfel, temperaturile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ridicate de uscare cât şi un ritm rapid al acesteia vor duce la formarea unor mase cu pori foarte mari.

In cazul procesului de calcinare, când se formeaza masa catalitică, se produc: formarea de combinatii noi, formarea şi rearanjarea reţelelor cristaline, transformări polimorfe, variaţia suprafeţei şi a porozităţii, creearea centrilor activi etc. In această etapă, la temperaturi înalte, se pot produce fenomene de sinterizare, transformarea combinaţiilor catalitic active în altele inactive, micşorarea suprafeţei specifice şi a volumului de pori, etc.

d) Catalizatori obţinuţi prin impregnare pe suport.

Prepararea unui astfel de catalizator se realizează prin îmbibarea unui solid poros (suport) cu o soluţie apoasa a unei combinaţii chimice (azotat, formiat, carbonat) care prin incalzire se descompune uşor cu formarea fazei catalitice active. Datorită suprafeţei specifice mari a suportului, faza activă prezintă un înalt grad de dispersie.

Îmbibarea se realizează pe suport pulbere sau suport deja fasonat..În majoritatea cazurilor suportul se impregnează cu o soluţie în exces, iar surplusul se îndepartează prin decantare, filtrare sau centrifugare. O impregnare totală se realizează dacă s-a eliminat în prealabil aerul din porii suportului prin încalzire şi evacuare la vid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapele procesului sunt:

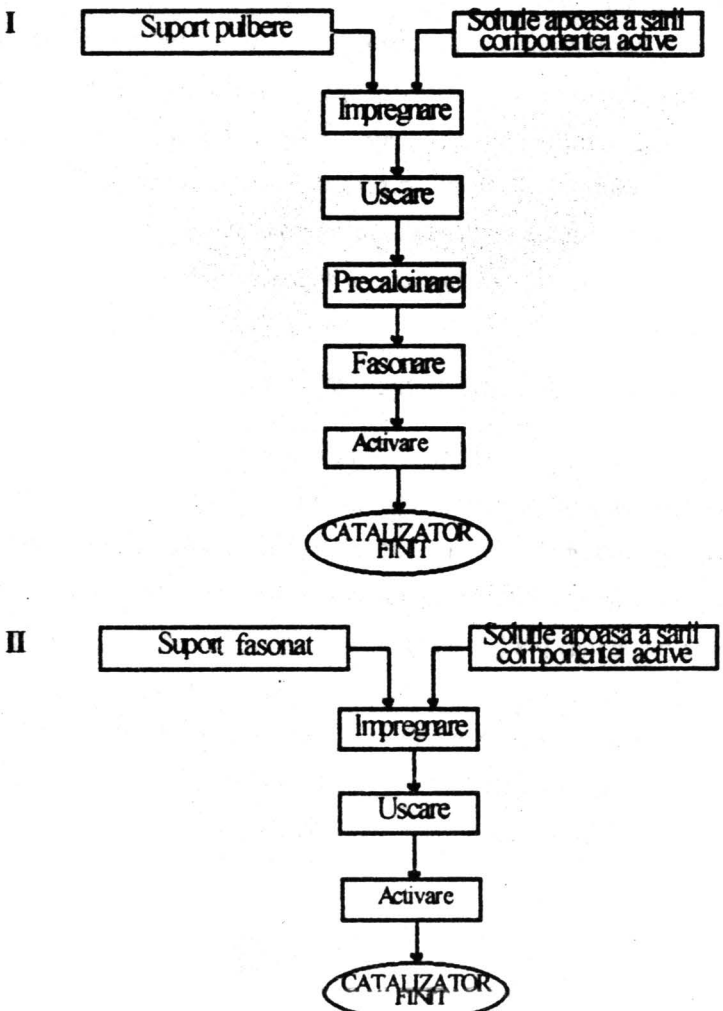


Fig. 2.5 . Etapele de preparare a unui catalizator prin impregnare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La impregnarea cu soluție în exces, de obicei aceasta se recirculă peste granulele de suport.

O importanță deosebită o prezintă la impregnare: pH-ul soluției, timpul și temperatura de impregnare, diluția.

Drept suport se folosesc: piatra ponce, carbune activ, silice, azbest, alumina, oxid de magneziu, argile naturale, zeoliți.

Utilizarea suportului asigură:

- dispersarea componentei active pe o suprafață mare ceea ce conduce la creșterea suprafeței de contact reactant-catalizator;
- mărirea rezistenței mecanice a catalizatorului;
- impiedicarea dezactivării fazei active prin sinterizare.

În funcție de condițiile de impregnare, se poate înregistra o distribuție inegală a ionilor componentei active care se adsorb pe suprafața suportului.

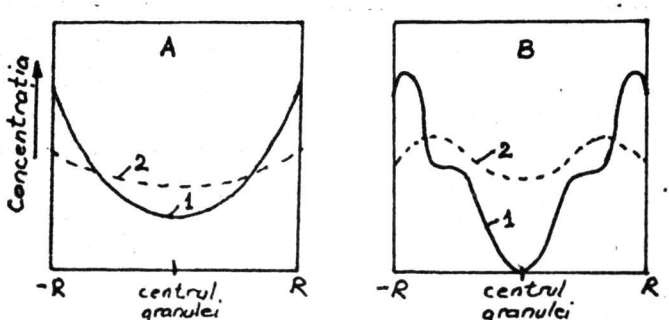


Figura 2.6. Reprezentarea schematica a concentrației ionilor componentei active în catalizatorii de impregnare

A - la adsorbție slabă a substanței dizolvate pe suport;
B - la adsorbție puternică a substanței dizolvate pe suport;
1 - suportul este uscat imediat după impregnare;
2 - suportul proaspat impregnat este lăsat citeva zile în repaos și apoi uscat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După cum se observă din figura 2.6, o uscare rapidă a suportului după impregnare are drept rezultat o diminuare a concentrației ionilor componentei active de la suprafața externă spre centrul granulei. Acest efect este mult mai pregnant în cazul adsorbției puternice a ionilor pe suport (figura 2.6.,B) decât în cazul unei adsorbții slabe (figura 2.6., A).

Variații similare ale distribuției componentei active pot fi realizate și prin modificarea pH-ului soluției de impregnare.

De exemplu, în cazul catalizatorilor de Ni / Al_2O_3 s-a constatat că pH-ul acid favorizează impregnarea "în coaja" în timp ce la pH bazic impregnarea are loc în întreaga masa a granulei de catalizator (figura 2.7.)

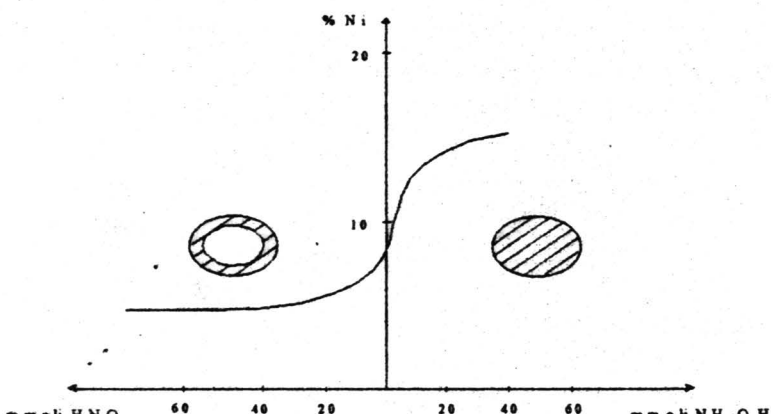


Figura 2.7. Influența aditivilor acido-bazici asupra concentrațiilor de nichel depus pe suport de Al_2O_3

În unele cazuri, de exemplu pentru catalizatorii pe bază de metale nobile, este dorită impregnarea la suprafață, care se realizează ușor prin impregnarea rapidă a suporților puternic adsorbanți și uscare imediată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În afară de impregnarea prin scufundarea suportului în soluție se folosește în tehnică și impregnarea la sec: sarea conținând componenta activă este dizolvată în tot atât lichid câtă soluție poate prelua suportul (capacitatea de imbibare). Impregnarea se face în aparatul destinat acestui proces (ROTAVAP) prin rulare și încalzire. Dacă în prealabil, suportul este uscat, se obține o buna impregnare "în coajă".

Prepararea catalizatorilor prin impregnare prezintă o serie de avantaje comparativ cu metoda preçipitarii. Astfel prin impregnare se obține o dispersie mult mai buna a componentei active pe suprafața suportului, se pot utiliza suporți cu structura, textura și rezistența mecanica bine determinate, se face economie de componenta activă, se poate realiza un control asupra distribuției componentei active în masa granulei ceea ce determina o utililizare eficientă a catalizatorului.

Catalizatori scheletați de tip Raney.

Acești catalizatori se obțin prin alierea metalului care conține faza activă (Ni, Cu, Co, Fe) cu un metal care poate fi îndepartat din aliaj (Al, Si, Mg) cu ajutorul NaOH și mai rar cu un acid.

Reprezentantul cel mai important al acestei clase îl constituie catalizatorul Ni-Raney care se obține dintr-un aliaj de Ni-Al cu 50% Ni. Se tratează cu soluție concentrată de NaOH care dizolva Al sub forma de aluminat de Na și creează un schelet rugos, spongios și cu o mare suprafața activă de Ni.

Acești catalizatori sunt piroforici (se oxidează rapid la aer) și de aceea se păstrează sub apa sau alcool.

Catalizatorii de tip metale coloidale. Metalele coloidale (Pt, Pd) se obțin prin metode comune de obținere a soluțiilor coloidale: din soluții de cloruri sau săruri complexe care se reduc cu hidrazina sau formaldehida în prezența unor coloizi de protecție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pasivarea catalizatorilor

În cazul catalizatorilor metalici, (cu sau fără suport), care au proprietăţi piroforice, după etapa de activare (reducere), care se realizează de obicei în curent de hidrogen, procesul de fabricaţie include şi o etapă de stabilizare a catalizatorului în stare redusă numită pasivare.

Piroformismul catalizatorilor metalici reprezintă adesea cauza încălzirilor bruşte a stratului de catalizator şi chiar a aprinderii acestuia în contact cu oxigenul din atmosferă. Efectele sunt cu atât mai insemnate cu cât este mai mare masa de catalizator, mai dispersă faza metalică şi mai ridicată concentraţia iniţială de oxigen. De aceea, după reducere, peste stratul de catalizator se trece un curent de azot conţinând concentraţii mici de oxigen (sub 3%) la temperaturi scăzute (sub 50°C), având scopul de a forma la suprafaţa granulelor un strat oxidic protector, stabil la contactul îndelungat cu atmosfera în timpul păstrării catalizatorului sau a manevrelor mecanice (transport, incarcare în reactor, etc.).

Acest strat oxidic superficial permite în acelaşi timp o reactivare uşoara a suprafţei catalizatorului printr-o reducere ulterioară, fără să fie alterate proprietăţile catalitice ale componentei metalice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 3 - Natura centrilor activi. Teorii ale catalizei eterogene.

3. 1. - Clasificarea generală a mecanismului acţiunii catalitice.

După cum este cunoscut, nu există o teorie unitară a catalizei eterogene. Una din cauzele esenţiale a dificultatilor întâlnite la creearea unei asemenea teorii o constituie faptul că aceleaşi fenomene observate experimental sunt condiţionate adeseori de procese extrem de diferite ceea ce îngreunează interpretarea lor. Din acest motiv, principala atenţie a cercetatorilor nu este îndreptată spre încercările de a crea o teorie universală ci spre explicarea diferitelor etape ale procesului catalitic sau a diferitelor tipuri de reacţii catalitice eterogene.

În general se poate considera că există mai multe tipuri de transformari catalitice eterogene legate de diferite mecanisme de reacţie şi deci, catalizate de diferite grupe de substanţe.

Din punct de vedere al mecanismelor acţiunii catalitice, cataliza eterogenă se poate împarti în două mari clase:

a) Cataliza oxido-reducătoare sau cataliza prin transfer de electroni.

Ea se realizează pe catalizatori solizi, conducatori ai curentului electric (metale şi semiconductori). Aceştia prezintă o serie de proprietăţi fizico-chimice comune, legate de existenţa electronilor mobili, iar reacţiile catalizate de ei sunt de tip homolitic (de exemplu oxidare, reducere, hidrogenare). Toate aceste reacţii sunt însoţite de separarea electronilor din dubletele electronice ale moleculelor reactante. Rolul catalizatorului în acest

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caz consta în a uşura transferul de electroni dintre moleculele reactante prin intermediul electonilor proprii.

b) Cataliza acido-bazica sau ionica.

Are loc pe catalizatori izolanţi, a caror conductibilitate electrică este ionica, analoaga cu conductibilitatea electroliţilor. Reacţiile catalizate de acestia sunt de tip heterolitic (de exemplu: cracare, aromatizare, deshidratarea alcoolilor, hidratarea olefinelor, izomerizare) care se desfăşoară fără separarea perechilor de electroni ai moleculelor reactante.

Majoritatea catalizatorilor folosiţi în reacţiile heterolitice au proprietăţi acide (Al_2O_3, SiO_2, Al_2O_3-SiO_2, zeoliti, etc.).

Această clasificare nu este categorica şi nu reuşeşte să cuprinda toate mecanismele posibile ale catalizei. Totuşi ea poate constitui un ajutor preţios în alegerea catalizatorului optim pentru o reacţie dată.

3.2. - Tipuri de dezordine în reţele cristaline.

Majoritatea reacţiilor catalitice eterogene se desfăşoară pe catalizatori cristalini.

Spre deosebire de substanţele amorfe, în care atomii sunt dispuşi în mod cu totul dezordonat, materia cristalină este constituita din atomi cu un aranjament ordonat, bine definit, care dă nastere unei anumite stări cristaline, specifică pentru o substanţa sau o clasa de substanţe.

Conform legii fundamentale a cristalochimiei, structura unui cristal e condiţionată de cantitatea şi marimea relativa a particulelor constitutive (atomi, ioni sau grupe de ioni, grupe de atomi) precum şi de modul de legare al acestora.

Între razele atomice (sau ionice) ale particulelor ce constituie cristalul există rapoarte geometrice bine definite, rapoarte concretizate în numărul de coordinare şi în tendinţa de asezare cât mai compacta a acestor particule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orice cristal are la bază o celulă caracterizată printr-o anumita simetrie. Starea de ordonare perfectă a cristalelor reprezintă starea de energie minima şi ea este stabila la 0 K. Orice abatere de la această temperatura face să crească energia liberă şi entropia sistemului ceea ce are drept rezultat apariţia unei dezordini în reţea. În consecinţa cristalele reale sunt caracterizate printr-un anumit grad de dezordine care se măreşte odată cu creşterea temperaturii.

Kröger face o caracterizare foarte generală a tipurilor de dezordini care pot apare în reţeaua cristalină a unui solid (fig.3.1)

În primul rând.el face distincţia între aşa numita dezordine primitiva şi dezordinea datorată impurităţilor. În principiu, prin dezordine primitiva se înţelege orice abatere de la aranjamentul perfect ordonat al cristalului.

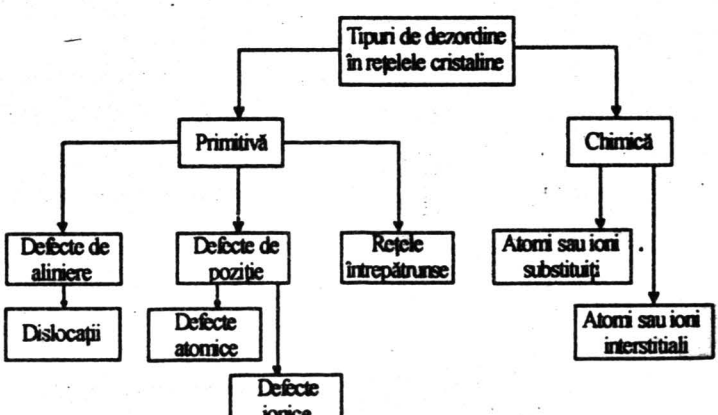


Fig. 3.1 Tipuri de dezordine în reţele cristaline.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintre defectele primitive cele mai importante sunt defectele atomice şi ionice.

Defectele atomice se pot datora absenţei unor atomi din nodurile reţelei (vacante), prezenţei unor atomi în interstiţii sau ocupării de către un anumit tip de atomi a unor poziţii atribuite altui tip de atomi.

Dislocaţiile. Din studiile de raze X a rezultat că majoritatea cristalelor reale sunt constituite din agregate de cristalite. Acestea pot să se aşeze defectuos unele faţă de altele ceea ce face ca în zona de delimitare dintre ele să apară defecte de aliniere (dislocaţii).

Structurile întrepătrunse apar prin întrepătrunderea a două porţiuni de cristal cu structura normală astfel încât nodurile reţelei unor porţiuni să corespunda cu spaţiile interstiţiale ale porţiunii vecine.

Existenţa defectelor cristaline în cazul catalizatorilor a fost pusă în evidenţă printr-o serie de metode fizice ca: difracţie de raze X, microscopie electronică, spectroscopie IR, rezonanţă electronică de spin, etc.

Prezenţa defectelor reţelei cristaline determina neomogenitatea compoziţională a solidului care se reflectă la suprafaţa sa prin modul de distribuţie şi caracteristica energetica a centrilor activi. Ori, după cum este cunoscut, proprietăţile suprafeţei determina activitatea catalizatorilor solizi prin realizarea unui anumit tip de legătura a reactantului cu suprafaţa.

3.3. - Teoria centrilor activi a lui Taylor

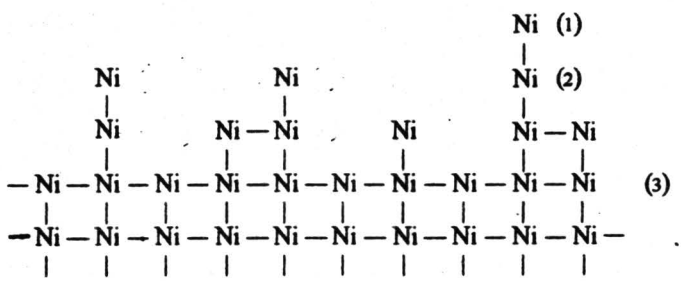
Din cele prezentate anterior a reieşit clar că suprafaţa catalizatorilor este eterogenă din punct de vedere structural şi energetic. În consecinţa pe suprafaţa unui catalizator solid există diferite porţiuni care, într-o reacţie catalitică se comportă diferit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Printre primii cercetatori care au dat o anumită imagine asupra structurii suprafeței unui catalizator a fost Taylor. Conform cu Taylor, moleculele de reactant se adsorb în primul rind pe locurile de pe suprafața a caror energie supèrficială este maxima. Aceste locuri au fost denumite de el "centri activi".

La început s-au formulat numeroase ipoteze privind natura acestor porțiuni active de pe suprafața. .

Astfel, Taylor considera că suprafața activă a unui catalizator metalic este constituit din atomi caracterizati prin diverse grade de "nesaturare". El a propus o schema formală pentru suprafața catalizatorului de nichel redus:



Ordinea de activitate este: 1 > 2 >3.

În această configurație, atomii 1, 2, 3 vor fi cei mai activi deoarece posedă o nesaturare maxima.

Se poate deduce că "centri activi" ocupa numai o fracție din suprafața totală a catalizatorului. Practic s-a arătat că în reacția catalitică, de exemplu, hidrogenarea etilenei, fracția suprafeței catalizatorului de nichel care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

participă la reacție este de 0,1% (raportată la suprafața totală a catalizatorului).

De asemenea, în cazul catalizatorului de $Fe-Al_2O_3-K_2O$ utilizat în sinteza amoniacului. centrii activi ocupa numai 0,1% din suprafața totală.

Așa se explica de ce o cantitate foarte mică de otrăvuri este necesară pentru a bloca ireversibil centri activi.

Astfel, activitatea catalizatorilor metalici ca Ni, Pt, Pd, Fe etc. utilizați în reacții de hidrogenare scade ireversibil prin contactul cu cantități infime (de ordinul a 10^{-3} atg/at.g de catalizator) cu substanțe ca: H_2S, RSH, R_2S, Br_2, $CHCl_3$ etc.

Dependența activității catalitice în funcție de cantitatea de otravă poate fi exprimată prin relația:

$$A = A_0(1 - \alpha G)$$

unde: A - activitatea catalizatorului la momentul t;

A_0 - activitatea inițială a catalizatorului;

G - cantitatea de otravă adsorbită pe suprafața catalizatorului;

α - coeficientul de toxicitate care reprezintă porțiunea de suprafața activă blocată de otravă.

De menționat că otrăvirea parțială a unui catalizator poate să modifice nu numai activitatea ci și selectivitatea catalizatorului.

De exemplu, în procesul de hidrogenare a clorurii de benzoil în soluție de benzen pur și în prezența catalizatorului de Pt, reacția se desfășoară prin etape intermediare și în final se obține numai toluen:

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{H} C_6H_5CHO \xrightarrow{H} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{H} C_6H_5CH_3$$

Schimbând benzenul pur cu benzen tehnic, care conține tiofen, (în urme), reacția se oprește la prima etapa, obținându-se benzaldehida cu un randament de 80%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest tip de otravire "pozitivă" prezintă o mare importanţa practică.

Din cele prezentate rezultă că:

a) porţiunea activă a suprafeţei catalizatorului solid este determinată de un număr limitat de centri activi. Această porţiune a suprafeţei active este foarte mică în raport cu suprafaţa totală a catalizatorului.

b) fenomenul de otravire "pozitivă" poate fi explicat dacă se admite că pe suprafaţa catalizatorului există diferite tipuri de centri activi.

3.4. - Teoria ansamblurilor active

Spre deosebire de Taylor, Kobozev considera că centrul activ poate fi constituit nu numai de un singur atom ci, de asemenea el poate conţine mai mulţi atomi (1 - 4) sub forma unui ansamblu activ.

Kobozev consideră că centri activi nu sunt elemente ale reţelei cristaline a catalizatorilor, fiind separaţi de faza cristalină şi pot fi creaţi pe un suport corespunzător.

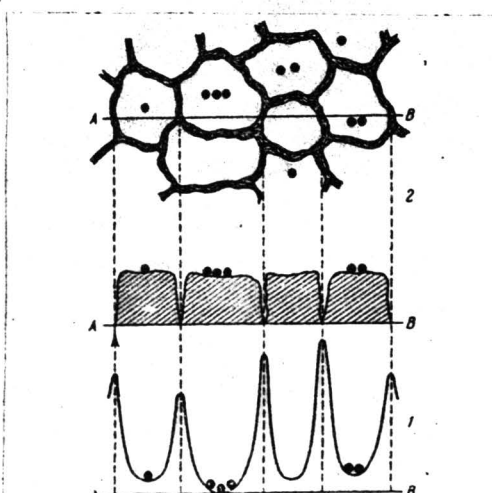


Fig 3.2 Repartiţia ansamblurilor active localizate în structura celulară (tip mozaic) a suportului: 1-bariere energetice pe suprafaţa suportului; 2- bariere geometrice pe suprafaţa suportului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În consecință, locul activității catalitice nu este faza cristalină ci faza amorfă.

Faza cristalină este numai suportul și reprezintă structura celulară (mozaicul), agregatul din celule închise ("domeniul de migrație") înconjurat de bariere geometrice și energetice pe care atomii de la suprafața nu le pot depași și ramân izolați.

Din figura 3.2 se observă că fiecare "ansamblu activ" este constituit din 1 - 4 atomi și ei sunt localizați într-o "groapa de potențial" caracterizată printr-un înalt nivel energetic.

În interiorul aceleiași celule elementare, atomii catalizatorului sunt mobili, dar ei nu pot trece dintr-o celula elementară în altă din cauza barierelor geometrice și energetice.

Aceste bariere împiedica deci deplasarea atomilor catalizatorului și, în consecința, nu este posibil să se formeze aglomeratii mai mari de câțiva atomi (1 - 4 atomi).

Atomii care formează faza amorfă sunt repartizați pe cadrul cristalin al suportului conform legilor teoriei probabilităților.

Deși teoria lui Kobozev este interesantă și orginală, totuși ea contrazice o serie de rezultate experimentale. Astfel, se consideră că activitatea catalitică este în legatură directă cu gradul de dispersie al catalizatorului. Cu cât dispersia este mai mare cu atât activitatea este mai mare, ceea ce era în concordanța cu teoria ansamblurilor active care considera că faza activă o constituie nu faza cristalină ci faza amorfă. Ori, cercetările ulterioare au arătat că dependența activitate-dispersie este neliniară (trecând printr-un maxim). Mai mult, o serie de lucrări ulterioare au demonstrat că în cazul unor catalizatori nu există o corelație între gradul de dispersie al metalului (depus pe suport) și activitate într-o serie de reacții (ex: catalizator de Ni/suport în procesul de hidrogenare a monoxidului de carbon).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe de altă parte studiile roentgenostructurale au scos în evidenţă în procesul de hidrogenare a monoxidului de carbon ca platina, chiar într-o concentraţie de 0.5 - 0.2% pe suport are o structura cristalină, contrar afirmaţiilor lui Kobozev, după care platina, în concentraţie de 5,14% are o structura amorfă.

3.5. - Teoria multipleţilor.

3.5.1.- Principiul corespondenţei geometrice.

Neomogenitatea suprafeţei şi gradul de nesaturare al acesteia s-au dovedit a fi insuficiente pentru explicarea mai multor procese catalitice sau selectivităţii catalizatorilor.

Studiile ulterioare efectuate de Balandin asupra structurii suprafeţei catalizatorilor utilizati în anumite reacţii, au evidenţiat că pentru explicarea unor mecanisme de reacţie trebuie să se ţina seama de "factorul geometric".

Balandin consideră centrii activi ca atomi de suprafaţa, acestia posedă un exces de energie libera şi reproduc nodurile reţelei cristaline ale catalizatorului solid. Deci, din punct de vedere geometric, centrii activi de pe suprafaţa catalizatorului solid sunt bine separati prin distanţe date.

Cum apariţia complecşilor activaţi de tranziţie depinde de distribuţia atomilor pe suprafaţa catalizatorului, Balandin afirmă că trebuie să existe o anumită corespondenţă între modul de dispunere al atomilor pe suprafaţa solidului şi tipul de reacţii catalizate de acesta.

Astfel, pentru o reacţie dată, dacă centri activi sunt la distanţe prea mari unii de alţii, atunci molecula reactantă poate fi adsorbită pe un singur centru activ. În acest caz, forţele care participa la proces sunt slabe şi, în consecinţa, moleculele reactante pot fi desorbite ca atare sau se deplasează de pe un centru activ pe altul fără să reacţioneze.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dimpotrivă, când există doi sau mai mulți centri activi (un dublet, triplet, cuadruplet, sextet), adică un multiplet separați unii de alții prin intervale corespunzând cu lungimea legăturilor între atomii moleculei participante la proces, atunci, în urma adsorbției, molecula de reactant poate fi puternic deformată.

Moleculele adsorbite cu legături puternic deformate, formează cu centri activi ai catalizatorului un complex activat care, prin descompunere în alt sens, da nastere la produși de reacție.

Ca un exemplu clasic, putem cita cazul adsorbției etilenei pe nichel metalic:

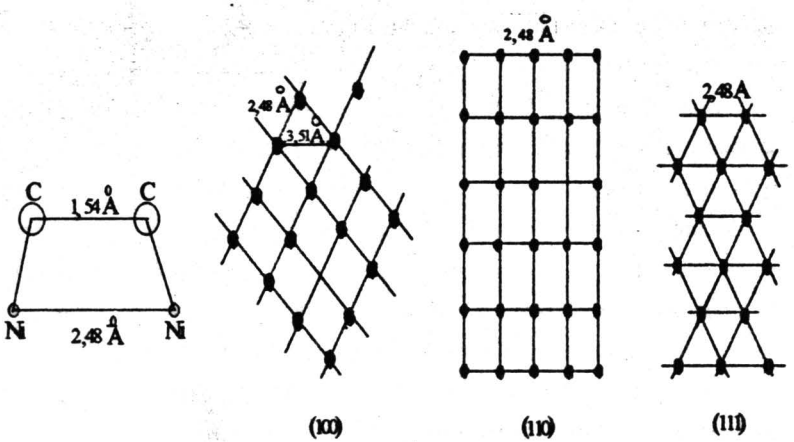


Fig.3.3 Schema adsorbției etilenei pe nichel (a) și distanțele interatomice pe diversele fețe ale cristalului (b).

După cum se vede (cazul a), în urma ruperii legăturii duble a etilenei adsorbită pe nichel, distanța dintre atomii de carbon de 1,54 Å corespunde distanței dintre atomii de nichel de 2,48 Å.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Practic, s-a constatat că pentru reacţiile de hidrogenare şi dehidrogenare, prezintă activitate buna numai metalele caracterizate printr-o reţea cubica centrată sau hexagonală, a caror distanţa interatomica este cuprinsa între 2,48 Å (Ni) şi 2,77Å (Pt). În consecinţa, pentru hidrogenarea şi dehidrogenarea etilenei vor fi active numai urmatoarele metale: Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir şi Os.

Trebuie subliniat că teoria multipleţilor consideră ca esenţială deformarea moleculelor reactante şi în egală măsura, redistribuirea legăturilor chimice sub influenţa centrilor activi (germeni de cristalizare sau puncte crescute pe suprafaţa catalizatorului).

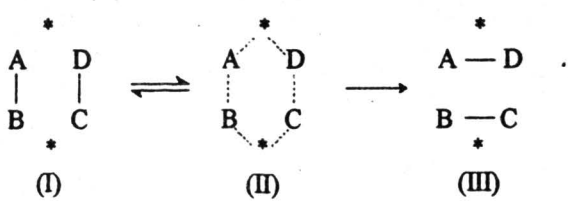
Mecanism dublet.

Să considerăm de exemplu, reacţia:

$$AB + AD \rightleftharpoons AD + BC$$

care se desfăşoară pe un dublet.

Mecanismul prin care are loc poate fi redat prin schema:

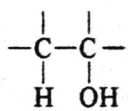


Moleculele AB şi CD (I), adsorbite pe un dublet formează un complex intermediar (II), slabind legăturile A—B şi C—D şi formând noi legături A—D şi B—C (III). Ca exemple se pot da reacţiile de dehidrogenare şi de deshidratare ale alcoolilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La dehidrogenare, molecula de reactant se adsoarbe pe suprafaţa catalizatorului prin gruparea

Potrivit aceleiaşi teorii, pentru ca reacţia de deshidratare să aibă loc este necesar ca adsorbţia să se realizeze pe o altă grupare şi anume:



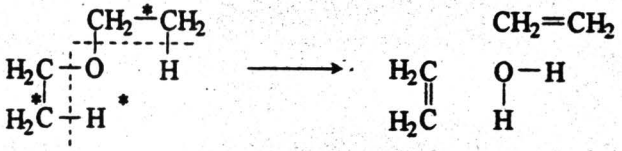
Cum distanţa interatomica în legătura C—O este de 1,43 Å, iar legătura C—C de 1,54 Å, Balandin a tras concluzia că valoarea optima a parametrului reţelei cristaline pentru deshidratarea alcoolilor este mai mare decât pentru dehidrogenarea lor.

Rezultă că mărirea parametrului de reţea va favoriza deshidratarea, iar micşorarea lui, dehidrogenarea alcoolilor. Acest fapt s-a constatat şi experimental în unele cazuri. Astfel, faptul că anatazul este un catalizator de regulă deshidratant, s-ar explica prin aceea că distanţa Ti—O este mai mare în anataz decât în rutil.

Mecanism triplet: descompunerea catalitică a eterului etilic.

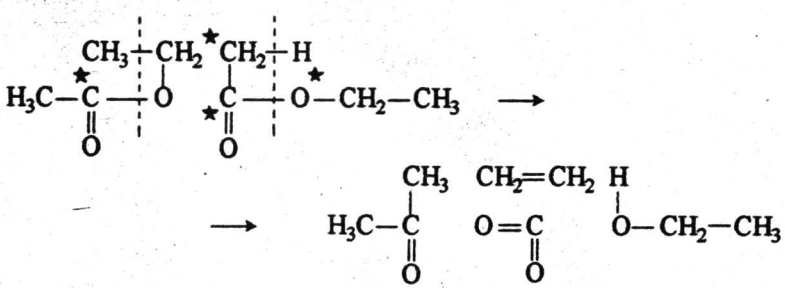
$$C_2H_5—O—C_2H_5 \longrightarrow 2CH_2=CH_2 + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

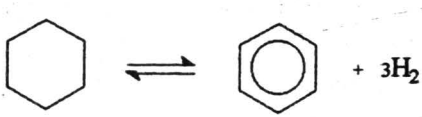


Mecanism quadruplet : descompunerea catalitică a acetatului de etil.

$$2CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CO\ CH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$$



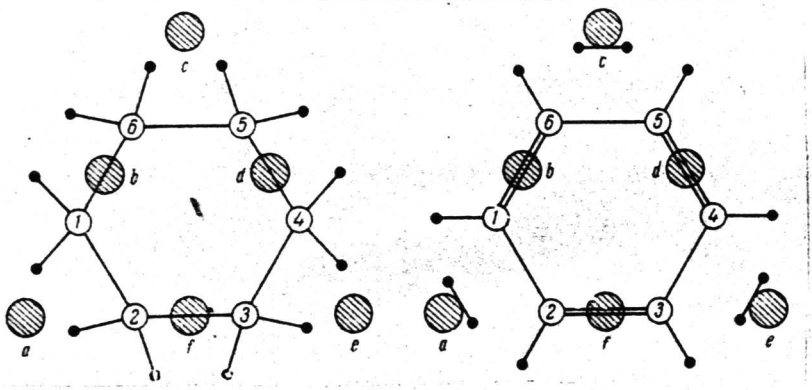
Mecanism sextet: dehidrogenarea ciclohexanului la benzen pe catalizatori metalici.



În cazul acestei reacţii, conform lui Balandin, pot servi drept catalizatori numai metalele avind reţele cristaline hexagonale şi cubice, care permit aşezarea plană a ciclului de şase atomi. De asemenea, catalizatorii metalici ca să fie activi, trebuie să posede o structură în care distanţele interatomice sunt cuprinse între 2,48 + 2,77 Å.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3\,H_2$$



La redistribuirea legăturilor în cadrul unui sextet, atomii de carbon (1) şi (6) sunt atraşi de atomul de metal b, atomii de carbon (5) şi (4) de atomul d iar atomii de carbon 2 şi 3 de f, în timp ce atomii metalici a, c, e atrag atomi de hidrogen din grupările CH_2. Ca rezultat, se produce ruperea a şase legături C—H şi formarea a trei legături H—H.

Ca produşi se formează trei molecule de hidrogen şi una de benzen.

Este interesant de semnalat că energia de activare a reacţiei de dehidrogenare a ciclohexanului este direct legata de parametrii reţelei cristaline:

Catalizator	Pt	Pd	Ni
Parametrul de reţea (A)	2,77	2,75	2,48
E_a(kJ/mol)	75,3	64,0	40,6

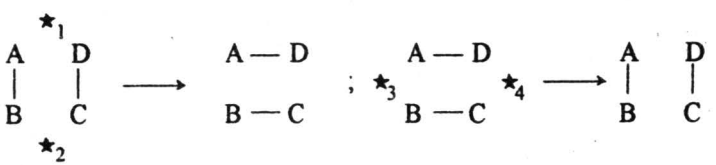
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De asemenea, teoria multipleților permite explicarea cauzelor dezactivării și activării catalizatorilor. Astfel, în cazul blocarii unor centrii activi prin otrăvire, distanțele dintre centri neotrăviți se măresc și se modifică astfel concordanța inițială dintre structura suprafeței și structura moleculelor reactante. Ca rezultat viteza de reacție scade.

Totuși, s-au constatat o serie de deficiente ale acestei teorii. Astfel, dehidrogenarea ciclohexanului poate decurge și pe catalizatori oxizi ca Cr_2O_3, MoO_3, care nu au o rețea hexagonală și nu conțin atomi de dimensiunea și configurația care să permită așezarea plană a ciclului de sase atomi.

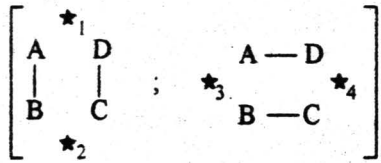
Pentru a explica acest lucru, s-a propus să se considere că adsorbția ciclohexanului are loc prin mecanism dublet. Prezența ciclohexenei în produșii de dehidrogenare pare să confirme această presupunere. Similar, ciclurile de cinci atomi se pot dehidrogena pe același catalizator de Cr_2O_3.

Teoria multipleților nu tine seama de echilibrul termodinamic deoarece reacțiile directe și cele inverse au loc pe dubleți diferiți.:

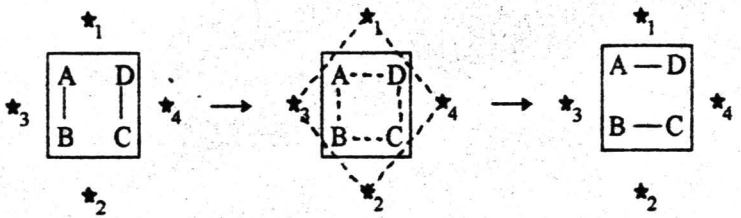


Pentru a îndeparta acest neajuns, Balandin a presupus că schemele reacției directe și inverse trebuie privite în totalitatea lor pe patru centri activi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



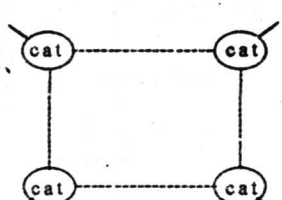
(I) (II)



(III) (IV) (V)

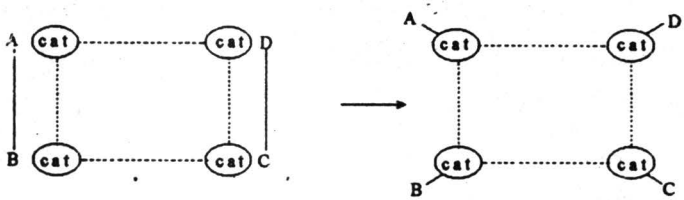
Complexul intermediar (IV) este acelaşi pentru ambele reacţii (directă şi inversă).

Polanyi a propus o schemă similară teoriei multipleţilor. El a postulat că procesele catalitice necesită existenţa pe suprafaţa catalizatorului a unor centri formaţi din patru atomi, fiecare atom având o valenţă liberă.

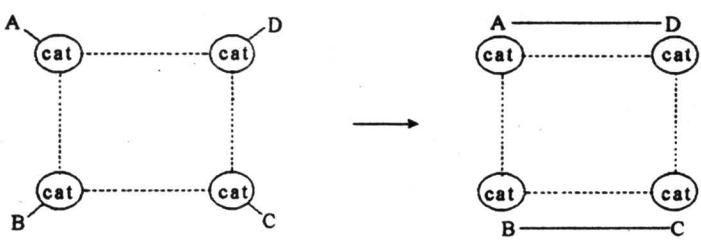


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prima etapă în formarea complexului de adsorbţie are loc conform schemei:



Ulterior, ca rezultat al redistribuţiei legăturilor în complexul de adsorbţie, produşii sunt formaţi şi desorbiţi:



Teoria lui Polanyi ia în consideraţie deci determinarea nu a numărului de atomi dintr-un centru activ, ci numărul valenţelor de pe suprafaţa unui catalizator, suficient de apropiate unele de altele astfel încât să asigure posibilitatea de formare a complexului intermediar, şi prin aceasta, a reacţiei. Cu toate acestea mecanismul de cvadruplet nu este suficient fundamentat experimental şi mai puţin probabil din punct de vedere statistic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.2 - Factorul energetic în cataliza heterogena

Principiul corespondenței geometrice a fost ulterior completat cu principiul corespondenței energetice. Conform acestuia, pentru apariția activității catalitice trebuie să existe nu numai o corespondența geometrica, ci și una energetica care necesita prezența unei energii de legătură optime a reactanților cu catalizatorul.

Să luam ca exemplu reacția:

$$AB + CD \longrightarrow AD + BC$$

care în prezența catalizatorului se desfășoară la început prin etapele:

$$AB + K \longrightarrow AK + BK$$

$$CD + K \longrightarrow CK + DK$$

Deci, are loc mai întâi conform teoriei multipleților și a lui Polanyi, ruperea legăturilor moleculelor reactante și reacția radicalilor obținuți cu centrii de adsorbție ai catalizatorului, formând un complex multiplet. În acest caz energia legăturilor care se rup este pierdut ($-Q_{AB}$ și $-Q_{CD}$) în timp ce energia de formare a intermediarilor este câștigată (Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}).

Căldura de formare a complexului intermediar multiplet este:

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca rezultat al redistribuirii legăturilor, se formează produşi de reacţie care se desorb:

$$AK + DK \longrightarrow AD + K$$

$$BK + CK \longrightarrow BC + K$$

Căldura de descompunere a complexului intermediar multiplet este:

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

Căldura totală a procesului, u, va fi:

$$u = E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

De unde apar evidente condiţiile pentru un proces exoterm:

$$Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$$

şi pentru un proces endoterm:

$$Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}$$

Aceste relaţii pot fi ilustrate grafic. Este însă necesar să se cunoască căldurile de absorbţie ale reactanţilor şi produşilor cu catalizatorul, adică Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}. Din păcate, datele actuale sunt insuficiente pentru a construi asemenea grafice.

Trebuie în acelaşi timp să se reţină că asemenea scheme iau în consideraţie ruperea completă a legăturilor şi nu slăbirea lor parţială care de obicei are loc într-un proces real.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Notând:

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$
$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$
$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

în care: u = căldura de reacție;

s = suma energiilor legăturilor care se rup și care se formează ;

q = potențialul de adsorbție al catalizatorului,

și înlocuind în ecuațiile care dau valorile E_1 și E_2, se obține:

$$E_1 = (u/2) - (s/2) + q$$
$$E_2 = (u/2) + (s/2) - q$$

Reprezentând grafic aceste ecuații, punând pe abscisă "q" iar pe ordonată "E", se obțin curbe de tip "vulcan" (două drepte care se întretaie și care au o înclinație de ± 45° în raport cu axa absciselor (fig. 3.4)

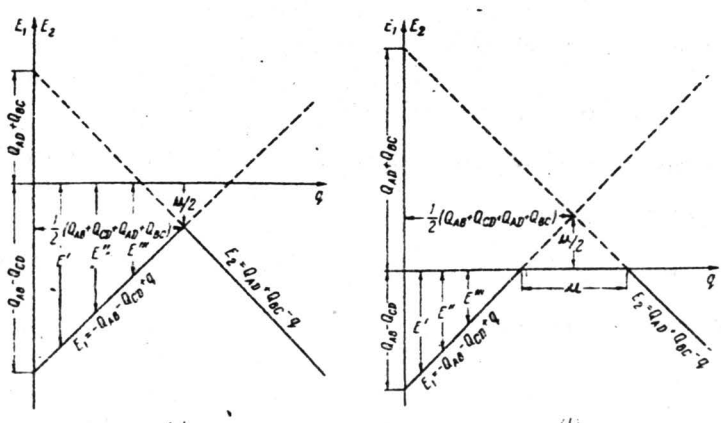


Fig. 3.4 Dependența energiei de activare de căldura de formare a intermediarilor de suprafață în reacția eterogenă :
AB + CD ⟶ AD + BC
(a) proces endoterm; (b) proces exoterm

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să considerăm la început procesul endoterm. În fig. 3.4 sunt construite graficele $E_1 = f(q)$ şi $E_2 = f(q)$. La limită, pentru un proces necatalitic, când $q = 0$, se obţine:

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD}$$

Trecând de la un catalizator la altul, cu creşterea valorii lui q se obţine o familie de puncte situate pe o dreaptă la un unghi de 45° faţă de axa absciselor (panta = 1). Această dreaptă intersectează axa q la:

$$q = Q_{AB} + Q_{CD}.$$

La rândul său, dreapta:

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

trece la un unghi de 135° prin punctul:

$$q = Q_{AD} + Q_{BC}.$$

Distanţa de la punctul de intersecţie al dreptelor la axa q este egală cu jumătate din căldura procesului (u/2) în timp ce distanţa la axa E_1 şi E_2 este egală cu 1/2 din suma căldurilor de rupere şi formare a legăturilor.

În acest mod, cunoscând valorile Q_i, se pot construi uşor diagrame de tip vulcan pentru un proces dat.

Energiile de formare ale complexului multiplet, E', E", E"', etc. vor depinde de valoarea lui q, scăzând până la o limită definită dată de valoarea:

$$q = 1/2\,(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}) = s/2$$

La o creştere ulterioară a energiei de legătură a componentelor care interacţionează cu suprafaţa catalizatorului ($q > s/2$), etapa determinantă de viteză a reacţiei va fi desorbţia produşilor şi viteza procesului catalitic scade.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În consecință, penru un proces dat trebuie să existe o energie de legătură optimă reactant-catalizator dată de valoarea:

$$q_{optim} = s/2$$

O creştere prea mare în energia de legătură a intermediarilor formaţi are ca rezultat nu o accelerare ci o decelerare a procesului.

Conform cu diagrama din fig.3.4, energiile de activare ale reacţiilor ar fi egale cu E', E", E"', etc. Dar, după cum am mai amintit, la interacţia reactant - catalizator, nu are loc o rupere a legăturilor din moleculă ci, de cele mai multe ori, o deformare şi o slăbire a acestora. În consecinţă, valorile experimentale ale energiilor de activare sunt în general ceva mai mici decât cele teoretice.

Cazul unui proces exoterm (b).

Deoarece în acest caz u >0, se poate găsi la intersecţia dreptelor E_1 = f(q) şi E_2 = f(q) cu axa q o porţiune pentru care $E_1 = E_2 = 0$ a cărei lungime este u. Cele două drepte se intersectează în partea pozitivă a ordonatei E_1 şi E_2 la o distanţă u/2 de axa q. Valoarea q_0 este estompată şi nu dă un punct bine definit.

Diagramele prezentate pot fi utilizate în alegerea catalizatorului cel mai activ pentru un proces dat.

Totuşi, Temkin a arătat că aceste relaţii se respectă numai în cazul în care procesul este condus în apropierea poziţiei de echilibru.În condiţiile depărtării sistemului dè echilibru, reacţia directă nu poate corespunde complet celei inverse, astfel încât un catalizator optim pentru reacţia directă să fie inactiv pentru cea inversă, deoarece etapele intermediare pot fi diferite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În forma lui generală, principiul corespondenței energetice este corect și el este folosit de unii cercetători în studiul problemelor legate de alegerea catalizatorilor. Astăzi însă, energia de legătură reactant-catalizator se determină, de obicei, din datele experimentale asupra cineticii reacțiilor catalitice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6. Teorii electronice ale catalizei

3.6.1Metale

3.6.1.1. Cristale metalice . Teoria benzilor.

Proprietăţile metalelor sunt legate de structura lor, de numărul şi aranjamentul electronilor din stratul exterior (de valenţă).

Cristalele metalice sunt solide formate din atomi identici ansamblati într-o structura compactă, limitată de un număr mic de sisteme cristaline (cubic, hexagonal), dezvoltarea diverselor feţe cristaline depinzând de condiţiile de preparare.

Structura electronică a cristalului metalic perfect poate fi descrisă cu ajutorul diferitelor modele. Cel mai vechi model consideră că electronii de valenţă ai atomilor metalici formează un nor electronic, comun tuturor atomilor, asigurind coeziunea dintre ionii pozitiv; mobilitatea lor explica conductibilitatea electrică.

Acest model a fost precizat ulterior de mecanica cuantica, cu ajutorul careia s-au calculat nivelele energetice permise electronilor metalelor, în câmpul nucleelor, presupuse imobile în nodurile reţelei, precum şi ocuparea efectivă a acestor nivele cu electroni. Rezultatele obţinute sunt prezentate sugestiv prin diagrama benzilor.

Se disting două tipuri de structuri electronice:

a) Cazul metalelor în care electronii din banda de valenţă provin dintr-un singur strat electronic (ex. Na, Ag)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel atomul de Na are un singur electron de valență în 3s. În metal, conform teoriei benzilor, nivelul 3s corespunde unei benzi 3s cu N nivele pe care se plasează N electroni. Ori conform principiului excluziunii, acesti N electroni se pot plasa pe N/2 nivele. Rezulta că banda 3s a sodiului metalic este incomplet ocupată (fig. 3.5.)

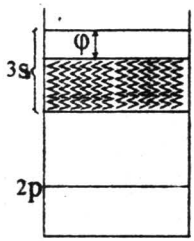


Figura 3.5. Diagrama benzilor pentru sodiu.

Un **metal** se caracterizează deci printr-o banda de valență, incomplet ocupată.

În figura 3.5 este reprezentată ocuparea benzilor la zero absolut. Dar, pe măsura ce temperatura crește, excitarea termica determina o ridicare a electronilor de valență pe nivelele superioare ale benzii.

Se cunoaște că o excitare termica sau optica poate fi suficientă pentru a extrage un electron din metal. Acest prag de energie este denumit lucru de extracție (φ), caracteristică fundamentală a metalului. El corespunde energiei de ionizare (J) a atomului izolat.

La zero absolut, φ determina nivelul cel mai înalt ocupat, denumit nivel Fermi (N_F), iar energia nivelului cel mai înalt ocupat - energie Fermi (E_F).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Teoria şi practica arată că φ nu depinde numai de metal ci şi de faţa cristalina a unui monocristal. De exemplu, pentru argint, pentru faţa (110), valoarea lui φ este de 4,75 eV, iar pentru faţa (100), φ este de 4,81 eV.

Conductibilitatea electrică şi termica a metalelor se explica prin mobilitatea electronică din benzile superioare incomplet ocupate.

b) Cazul metalelor de tranziţie, de exemplu Ni, în care electronii de valenţă provin din două straturi de 3d (8 electroni) şi 4s (2 electroni). În acest caz, benzile 3d (îngustă) şi 4s (larga) se suprapun formând o bandă de valenţă complexă (figura 3.6.).

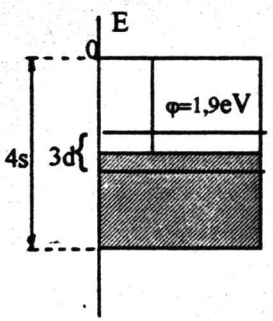


Figura 3.6. Diagrama benzilor pentru nichel

Din cauza acestei suprapuneri, o parte din electronii s (2 electroni s pentru atomul de Ni izolat) trec pe nivelele 3d, astfel încât în medie, în cristal, există 9,4 electroni d şi 0,6 electroni s per atom de nichel. Proprietăţile speciale ale metalelor tranziţionale (fizice, chimice şi catalitice) îşi au originea în această particularitate unica.

Conform teoriei benzilor, prin miscarea electronilor în câmpul periodic, spectrul electronic al cristalului se descompune într-o serie de zone (benzi)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

energetice cu valori permise ale energiei (zone sau benzi Brillouin) care pot fie să se suprapună fie să se afle separate prin benzi energetice interzise.

Caracteristica esențială a metalelor o constituie lipsa unei discontinuități între nivelele energetice superioare completate și cele inferioare, libere. O asemenea situație se creează la suprapunerea benzilor (cazul Ni) sau la completarea parțială a uneia din benzi (cazul Na).

În figura 3.7. sunt prezentate schemele energetice posibile ale benzilor energetice pentru metale comparativ cu cele ale izolanților.

Spre deosebire de conductori, la izolanți banda de valență este completată integral, iar banda de conducție este complet liberă, ele fiind separate printr-o discontinuitate energetică largă (banda interzisă). Intr-un astfel de cristal câmpul electric nu poate accelera electronii, de aceea el este lipsit practic de conductibilitate electrică.

Teoria benzilor este în particular adoptată pentru descrierea fenomenelor electronice în metale, dar ea nu constituie decât un punct de vedere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

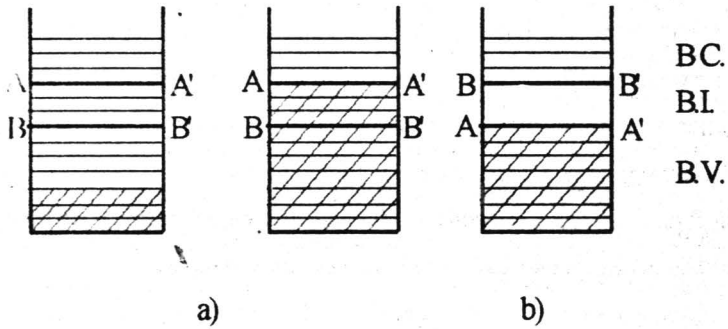


Fig. 3.7. Schemele energetice posibile ale benzilor energetice pentru: a) metale; b) izolant

AA' - limita superioară a benzii de valenţă

BB' - limita inferioară a benzii de conducţie

Liniile orizontale - nivele energetice posibile;

Liniile oblice - domeniile nivelelor ocupate.

3.6.1.2. Teoria lui Pauling

Pauling consideră legătura metalică ca pe o legătură covalentă particulară gigant formată din N atomi identici punând în comun electronii de valenţă. Dar numărul de electroni de valenţă ai unui atom de metal este insuficient pentru a forma legături covalente normale cu fiecare atom vecin.

Astfel, în reţeaua sodiului metalic, fiecare atom are opt vecini şi numai un electron de valenţă care participă la toate legăturile graţie unui efect de rezonanţă.

În cazul metalelor de tranziţie, (de ex. la Ni), fenomenul este mult mai complex având electroni de valenţă atât în 3d cât şi 4s.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

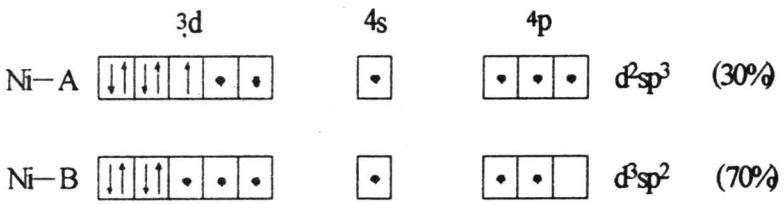
Pauling distinge:

- electroni de legătură care asigură coeziunea metalului prin participarea lor la legături covalente între atomii vecini şi aparţin orbitalilor hibrizi dsp;

- electroni atomici care nu participă la legătura metalică, dar sunt responsabili de paramagnetism şi chemosorbţie şi ei aparţin orbitalilor d.

De exemplu, atomul de Ni are structura $3d^8\ 4s^2$, deci zece electroni în stratul de valenţă repartizaţi, conform cu Pauling în 6 electroni de legătura şi patru electroni atomici.

Pauling consideră că pentru Ni sunt posibile două structuri:



Cu cât mai mulţi electroni de legătură intră în orbitalii d cu atât legătura metalică are un "caracter d" mai accentuat. Astfel forma Ni - A prezintă 33% "caracter d", iar Ni - B 43%, pentru legătura metalică, ceea ce dă în medie, pentru metal:

$$30 \times 33\% + 70 \times 43\% = 40\% \text{ "caracter d "}$$

În figura 3.8. se prezintă variaţia vitezei de hidrogenare şi a căldurii de adsorbţie a etilenei în funcţie de "caracterul d" al diferitelor metale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

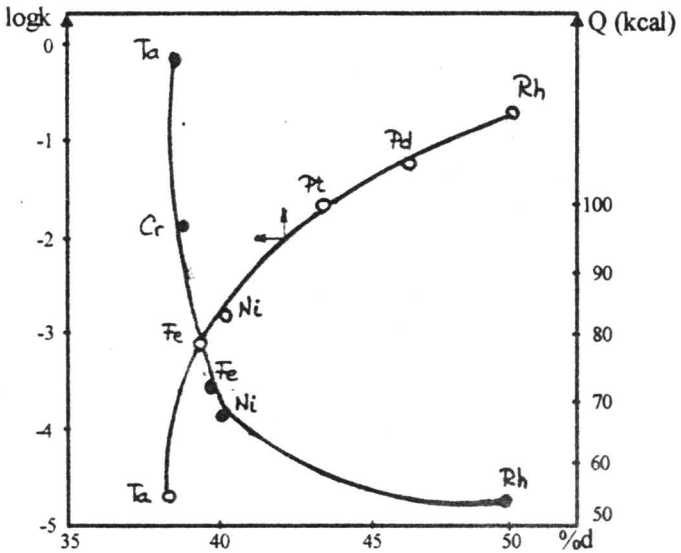


Figura 3.8. Variația vitezei de hidrogenare și a căldurii de adsorbție a etilenei în funcție de "caracterul d" al diferitelor metale

Se constată o creștere a constantei de viteză pentru hidrogenarea etilenei și o diminuare a căldurii de adsorbție a acesteia cu creșterea "caracterului d" al metalului.

Teoria lui Pauling permite deci să se obțină un număr care să caracterizeze procentajul umplerii orbitalilor d a caror structură este prea complicată pentru a putea fi tratată cantitativ prin teoria benzilor, constatându-se o bună corelație între acest procentaj și activitatea catalitică, în cazul multor reacții catalitice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.1.3. Chemosorbția pe metale.

Studiile de chemosorbție au relevat că metalele de tranzitie se caracterizează prin abilitatea lor de a chemosorbi un număr mare de gaze și că legătura de chemosorbție implica electronii d ai metalului.

Comparând activitatea diferitilor catalizatori s-a constatat că maximum de activitate rezulta atunci cînd chemosorbția reactantului este rapidă dar nu prea puternica. Dacă legătura de adsorbție este prea puternică, catalizatorul va tinde să fie complet acoperit cu o specie de suprafață care este prea stabilă pentru a conduce la reacție. În schimb, dacă chemosorbția reactantului este slabă, reacția poate fi limitată de etapa de adsorbție. Optimul de activitate corespunde unui grad de acoperire intermediar de către complexul de adsorbție care conduce la reacție. Pentru mai multe reacții catalizate de metale, acest optim s-a găsit pentru metalele grupei a VIII-a și în consecință aceste metale prezintă o importanță specială în cataliza.

Suprafața metalelor de tranzitie, prezintă valențe libere (atomi incomplet coordinați) care pot fi saturate total sau parțial prin chemosorbția reactanților.

Chemosorbția nu este comparabila cu o simpla reacție bimoleculară deoarece centrii superficiali sunt legați unul de altul și este deci posibil ca fixarea moleculei adsorbite pe un centru să afecteze reactivitatea centrilor vecini sau chiar mai îndepărtați. Rezultă că parametrii de adsorbție variază cu gradul de acoperire al suprafeței. De aceea, pentru a putea deduce dacă este posibila activitatea catalitica, sunt necesare studii de chemosorbție care oferă informații utile asupra stării suprafeței.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, adsorbantul, în cazul de față metalul, a fost studiat atât sub forma de catalizator (cristalite suportate) cât și sub forma de filme sau suprafețe model (fețe cristaline ale monocristalelor).

În cele ce urmează ne vom limita la:

- chemosorbția hidrogenului, reactant în reacții de transformare a hidrocarburilor, utilizat curent la măsurarea suprafețelor metalice și relativ ușor de studiat din punct de vedere teoretic;

- chemosorbția CO, moleculă model pentru măsurarea suprafețelor metalice, reactant în mai multe procese industriale, putând produce efecte limitate de otravire care poate fi ușor evidentiat prin diferite tehnici;

- chemosorbția hidrocarburilor, limitindu-ne la olefine și benzen, molecule relativ simple, dar care prezintă o certă importanță industrială.

a) - Chemosorbția hidrogenului.

Chemosorbția unei molecule simple ca hidrogenul este deja un proces foarte complex.

Disocierea hidrogenului necesită o energie importantă, dar dacă adsorbția trece printr-o stare intermediară precedată de adsorbție fizică, energia de adsorbție devine slabă.

Măsurători ale variației rezistenței electrice ale unui film metalic în timpul adsorbției a confirmat această ipoteză.

Primele molecule se adsorb disociativ pe suprafața exterioară a filmului formând legături covalente, diminuând numărul de electroni liberi. Tipul C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de adsorbție are probabil o durată de viață prea scurtă pentru a putea fi decelat.

Cînd suprafața externă a filmului este saturată, căldura de adsorbție este suficient de scăzută pentru ca tipul C să devina specia cea mai stabilă. Cum această adsorbție (de tip C) este probabil mobilă atomii difuzează spre interiorul filmului metalic încă neacoperit și se adsorb sub forma de tip A și rezistența filmului începe să crească (fig. 3.9).

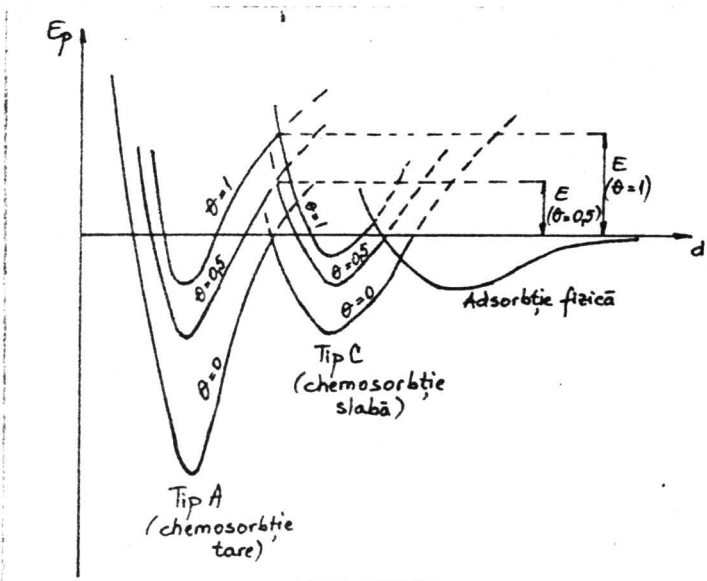


Figura 3.9. Energia de activare pentru hidrogen între chemosorbția tare și slaba.

Adsorbția reversibilă de tip C a fost pusă în evidență pentru Pt prin studii în IR detectându-se o banda a vibrației de valență la 2120 cm^{-1}. Studiul izotermei de adsorbție a confirmat că această chemosorbție este disociativă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această specie de hidrogen va fi activă în hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor nesaturate. Astfel s-a constatat că platina saturată cu hidrogen adsorbit ireversibil (tip A) nu poate hidrogena benzenul sau etilena. Dimpotrivă, cu Pt conținând în plus hidrogen adsorbit reversibil(tip C), benzenul este imediat transformat în ciclohexan.

Legătura Me-H implică transferul unui electron de la metal la hidrogen, deci o scădere a nivelului Fermi. Energia necesară excitarii unui electron de pe nivelul superior al metalului va fi mai ridicată cu cât gradul de acoperire este mai mare. Rezultatul este deci o diminuare a căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire.

Cea mai importantă aplicație a chemosorbției hidrogenului o constituie măsurarea suprafeței active a metalelor.

b) Chemosorbția monoxidului de carbon

Monoxidul de carbon este o moleculă simplă care se chemosoarbe ușor pe metale. La început, studiile de adsorbție a monoxidului de carbon au fost utilizate în particular pe scară larga pentru măsurarea suprafețelor metalice.

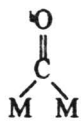
Stoechiometria chemosorbției monoxidului de carbon însă este destul de complicată corespunzind rapoartelor variind între 1,2 la 1,4 molecule pe atom de fier în timp ce pentru platina, acest raport este ≈ 1.

În urma studiilor efectuate s-au propus două tipuri principale de adsorbție:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- forma liniară, pentru care monoxidul de carbon se adsoarbe pe un singur centru metalic :

- forma punte, pentru care monoxidul de carbon se adsoarbe pe minimum doi centri :



Spectroscopia în IR a confirmat acest punct de vedere prin apariția, în general, a două benzi de vibrație caracteristice celor două forme de monoxid de carbon adsorbit și a căror intensitate
variază cu gradul de acoperire.

Astfel benzile situate la frecvențe mai mari de 2000 cm^{-1} sunt atribuite formei liniare, în timp ce benzile situate sub 2000 cm^{-1} formei punte. Benzile suplimentare care apar de obicei în acest domeniu, (1800-2000cm^{-1}) pot fi atribuite fie diferențelor în centrii superficiali depinzând de planele cristaline diferite, fie speciilor de monoxid de carbon fixate pe un număr mai mare de atomi metalici

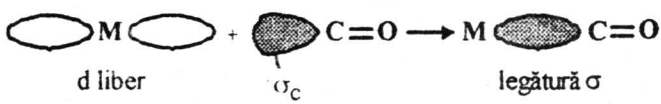
Măsuratorile magnetice au arătat de asemenea că monoxidul de carbon poate fi legat pe mai mulți atomi. De asemenea, studiile de variație a lucrului de extracție electronică au condus la concluzia că pe Pd, monoxidul de carbon se adsoarbe pe doi centri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Natura legăturii Me - CO

Pentru a explica stabilitatea relativă a monoxidului de carbon chemisorbit, Blyholder, pe baza unui studiu în IR, admite formarea unei legături duble analoaga celei propusa de Chatt în carbonilii metalici.

Orbitalul σ_c nelegat al carbonului se combina cu un orbital d liber al metalului formând legătura σ. Concomitent se stabileşte o legătura π între orbitalii d parţial ocupaţi ai metalului şi orbitalii de antilegatura π^* liberi ai monoxidului de carbon (fig. 3.10).



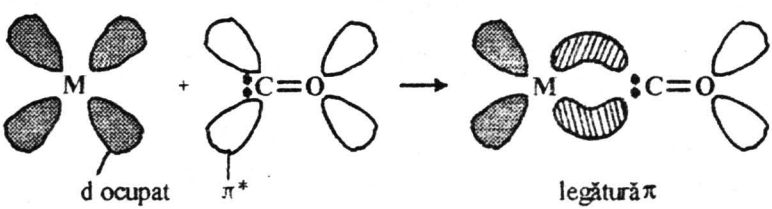


Figura 3.10. Legătura Me - CO pentru metalele din grupa VIII b.

Rezultatul global este o ocupare parţială a orbitalilor π^* şi o diminuare a diferenţei de energie între orbitalii σ_c şi π^* ai monoxidului de carbon.

În cazul Ni, Grimley a calculat teoretic că ocuparea orbitalului de antilegatură al CO va fi de 0,29 electroni.

Este astfel evident că, în funcţie de densitatea electronică din stratul de valenţă al metalului, legătura Me-CO va fi mai puternică sau slabă, ceea ce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se manifestă în spectrele IR printr-o deplasare a benzilor monoxidului de carbon chemisorbit. Prin aceasta monoxidul de carbon chemisorbit reprezintă un veritabil indicator al naturii legăturii Me-CO şi, în acelaşi timp, al tăriei unei legături ulterioare create între centrii metalici liberi şi un al doilea adsorbat.

Determinarea dispersiei cristalitelor metalice pe suport prin chemosorbţie

Catalizatorii solizi sunt constituiţi din una sau mai multe componente, fiecare având un rol bine determinat în procesul catalitic.

La sistemele de tip Me / suport, componentele metalice se caracterizează prin suprafeţe specifice diferite şi deci prin grade de dispersie diferite.

Dispersia, definită ca raportul dintre numărul atomilor metalici de suprafaţa şi numărul total de atomi de metal din proba, poate fi obţinuta din date de chemosorbţie prin determinarea numărului de molecule sau atomi de adsorbat necesare pentru a forma un monostrat pe o cantitate de metal dată.

O valoare a dispersiei apropiată de unitate, sugerează că toţi atomii metalului sunt atomi de suprafaţa şi deci, accesibili adsorbatului.

Metoda chemosorbţiei selective în scopul determinarii dispersiei şi a marimii cristalitelor, a început să fie curent folosită în urma cercetărilor lui Brunauer şi Emmet care au studiat chemosorbţia monoxidului de carbon şi dioxidului de carbon pe un catalizator de Fe-K_2O-Al_2O_3, pentru sinteza amoniacului. Ei au găsit că la -196° C monoxidul de carbon se adsoarbe cantitativ doar pe componenta Fe, la -78° C, dioxidul de carbon se adsoarbe cantitativ doar pe componenta K_2O. Cunoscând suprafaţa totală a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

catalizatorului (determinată prin metoda BET) s-a determinat prin diferență suprafața Al_2O_3.

Pentru determinarea dispersiei și a mărimii cristalitelor metalice cei mai folosiți adsorbați sunt hidrogenul și monoxidul de carbon. În cazul chemosorbției hidrogenului, îndeosebi pe metalele din grupa VIII b, utilizate cel mai adesea drept componente active, este în general acceptat mecanismul disociativ în care fiecare atom de hidrogen se adsoarbe pe un atom de metal.

Folosirea monoxidului de carbon în studiile de chemosorbție este relativ complicată de posibilitatea ca molecula să se adsoarbă în cele două forme: liniară și în punte. In acest caz, stoechiometria procesului de adsorbție depinde de cantitățile relative ale celor două forme de suprafață.

Studiile de chemosorbție se realizează în instalații volumetrice. Proba de catalizator este degazată la vacuum înaintat (10^{-5}-10^{-6} torr), după care se introduce adsorbatul (H_2 sau CO) la o presiune cunoscută.

Gradul de dispersie se exprimă prin relatia:

$$D\% = \frac{\text{nr. atomi de H (sau molecule de CO) adsorbiți}}{\text{nr total de atomi de metal}} \; 100$$

Dimensiunea de cristalit se determină pe baza relației Spenadel - Boudart :

$$d_{cub} = \frac{5 \cdot 10^4}{S \cdot D \cdot \rho} \qquad (A)$$

d_{cub} - latura cristalului de metal dispersat;
S - suprafața specifică a metalului;
D - dispersia;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ρ - densitatea metalului

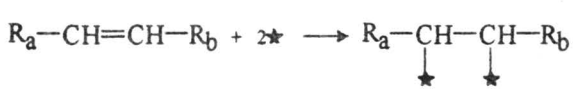
Factorul 5 provine din existența a cinci fețe cristaline ale particulei cubice care pot fi accesibile chemosorbției, cea de a șasea față fiind în contact cu suportul și deci nu participă la chemosorbție.

Chemosorbția olefinelor

Adsorbția olefinelor a fost studiată prin numeroase metode atât pe metale depuse pe suport cât și pe monocristale.

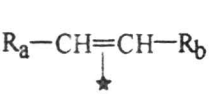
Un prim rezultat a fost obținut din studiile de variație a lucrului de extracție al electronilor care au relevat că legătura de chemisorbție în acest caz se traduce printr-un transfer de electroni de la olefină la metal. Dar această legătura este fie σ fie π.

Legătura σ se realizează prin formarea a două legături σ între atomii de carbon și doi atomi de metal superficiali :



Legătura π poate să apară în două forme:

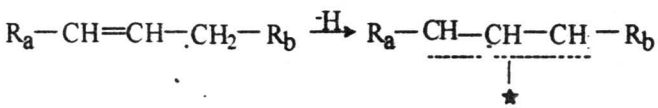
a) ca urmare a interacției electronilor π ai olefinei cu un atom metalic de la suprafața catalizatorului:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest caz, atomii de carbon sunt încă hibridizati sp^2, iar atomii de hidrogen şi grupările R_a , R_b legaţi de carbon sunt coplanari într-un plan paralel la suprafaţa.

b) olefinele care posedă unul sau mai mulţi atomi de hidrogen α-metilenici pot pierde un atom de hidrogen trecând într-o stare alil - π - adsorbită:



şi în acest caz la legătură participă numai un singur atom de metal.

Natura legăturii olefină - metal

Studiile efectuate asupra chemosorbţiei etilenei pe platina au relevat că legătura etena-Pt se realizează prin interacţia electronilor π ai alchenei cu orbitalul d liber, acceptor al metalului (fig. 3.11.)

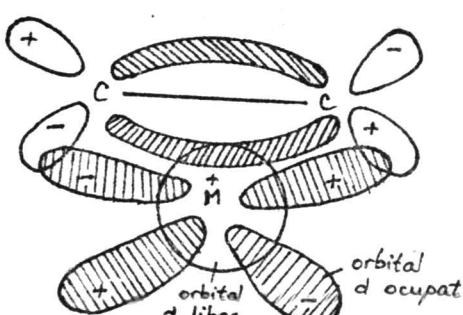


Figura 3.11. Legătura etena - Pt

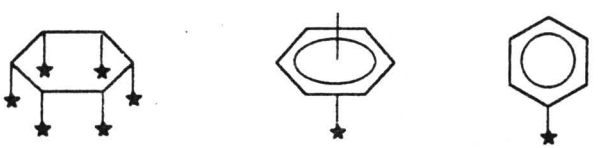
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concomitent, se produce un transfer electronic din orbitalii "d" parțial ocupați ai metalului spre orbitalii de antilegatură ai etilenei.

În cazul chemosorbției etilenei, complexul π ar corespunde tipului C de adsorbție (slaba) în timp ce complexul σ ar corepunde tipului A de adsorbție (tare).

Chemosorbția benzenului

Studiile efectuate asupra adsorbției benzenului pe metale de tranziție indică posibilitatea existenței a trei forme de adsorbție:



(I) (II) (III)

Forma (I) în care ciclul benzenic este adsorbit orizontal pe suprafața catalizatorului prin intermediul a sase legături σ.

Forma (II) în care se realizează o legătura π între molecula de benzen și un atom metalic superficial (transferul electronic fiind de la benzen la metal). Această structură a fost argumentată de numeroase dovezi experimentale și considerată ca cea mai probabilă.

Forma (III) este rezultatul unei adsorbții disociative și este deseori considerată ca intermediar probabil în explicarea unor mecanisme de reacție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.1.4. Reacţii pe catalizatori metalici

Hidrogenarea

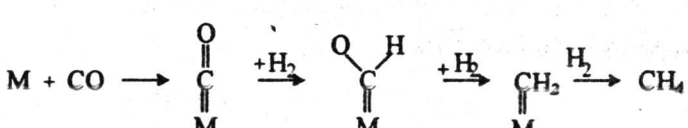
Procesele de hidrogenare reprezintă un domeniu de mare importanţă practica în cataliză.

În cele ce urmează se vor prezenta o serie de reacţii catalitice de hidrogenare pentru care s-au facut aprecieri asupra stării adsorbite, respectiv, hidrogenarea CO (metanarea), hidrogenarea etenei şi a benzenului.

1. - Hidrogenarea CO (metanarea)

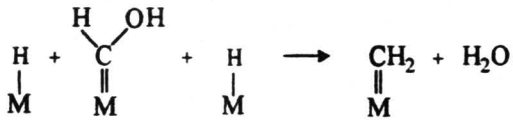
Primii catalizatori folosiţi în reacţia de sinteză a metanului prin hidrogenarea CO au fost cei pe baza de Ni şi Co. Ulterior Fischer şi Tropsch, au obţinut metan pe toate metalele grupei aVIII-a, cea mai mare selectivitate prezentând-o Ni, Pt şi Pd. Cum utilizarea catalizatorior pe baza de Pt şi Pd este limitată de preţul acestor metale, cercetările au fost îndreptate spre îmbunătăţirea activităţii catalizatorilor de Ni prin introducerea unor promotori şi alegerea adecvată a suportului.

Din studiile efectuate pe catalizatorii de Ni şi Co a rezultat că hidrogenul se adsoarbe disociativ şi s-a demonstrat că H_2 şi CO interacţionează în faza adsorbită propunându-se un mecanism cu formarea unui intermediar de tip enolic:



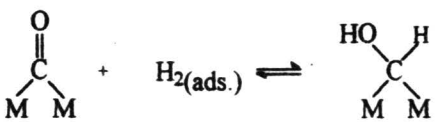
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este posibil ca etapa lentă să implice adiția a doi atomi de H_{ads} la intermediarul oxigenat (deoarece ruperea legăturii C-O necesită o energie foarte mare):

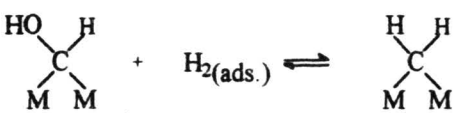


Este cunoscut că pe metale, CO se adsoarbe în cele două forme: liniară și în punte. La rîndul sau H_2 adsorbit poate exista în două forme: atomică și moleculară.

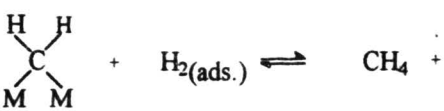
Dacă se admite că CO se adsoarbe în punte, iar H_2 în forma moleculară, procesul de metanare poate decurge prin etapele:



(1)



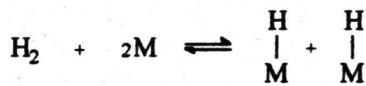
(2)



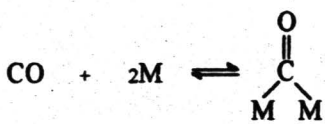
(3)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

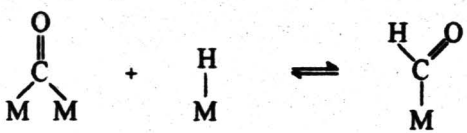
Bousquet şi Teichner admit că hidrogenul se adsoarbe în stare atomică, iar CO în punte prezentând un mecanism de forma:



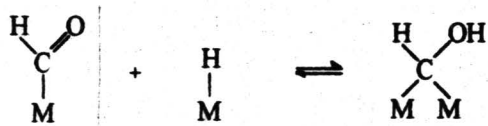
(1)



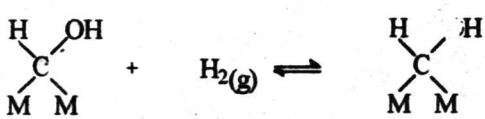
(2)



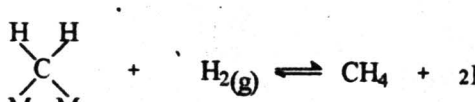
(3)



(4)



(5)



(6)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cercetările efectuate în ultimii ani pentru elucidarea mecanismului de metanare a CO au pus în evidența existența la temperaturi mai mari de 460 K a carbonului adsorbit pe suprafața catalizatorului.

Deoarece prin trecerea la 460 K de CO peste un film de Ni s-a detectat formarea de CO_2 s-a presupus că la această temperatura are loc reacția:

$$2CO \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)}$$

unde (s) se referă la speciile de suprafața și (g) la cele din faza gazoasă. Studiile efectuate au relevat că $C_{(s)}$ reprezintă specii intermediare active, astfel încât formarea metanului poate avea loc prin mecanismul:

$$C_{(s)} + H_{2(ads.)} \rightleftharpoons CH_{2(ads.)}$$
$$CH_{2(ads.)} + H_2 \rightleftharpoons CH_4$$

Este posibil ca cele două tipuri de mecanisme să coexiste, cel prin intermediari de tip enolic fiind predominant la temperaturi mai scăzute, iar cel prin intermediari de tip C(s) la temperaturi mai înalte, temperaturi care permit disocierea CO.

Hidrogenarea olefinelor

Catalizatorii activi în această reacție sunt cei pe baza de metale tranziționale îndeosebi cele din grupa a VIII-a. Activitatea acestor metale depuse pe suport de SiO_2 în reacția de hidrogenare a etilenei este prezentată în figura 3.12.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

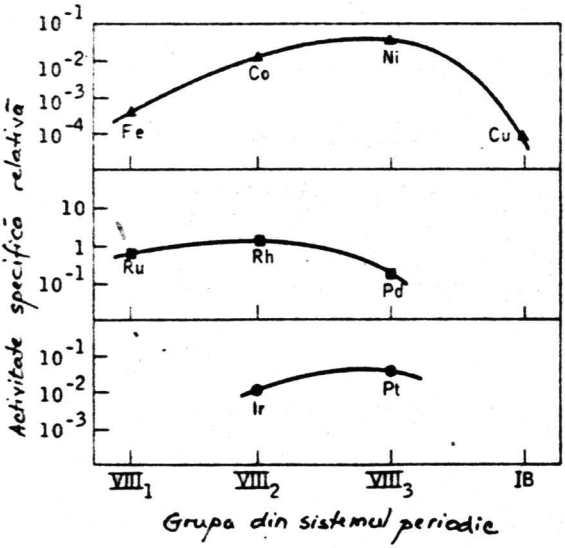


Figura 3.12. Activitatea catalitică a metalelor suportate pe SiO_2 în hidrogenarea etilenei.

Faptul că metalele grupei aVIII-a sunt cele mai active în această reacție poate fi explicat în termenii tăriei legăturii de adsorbție a reactanților

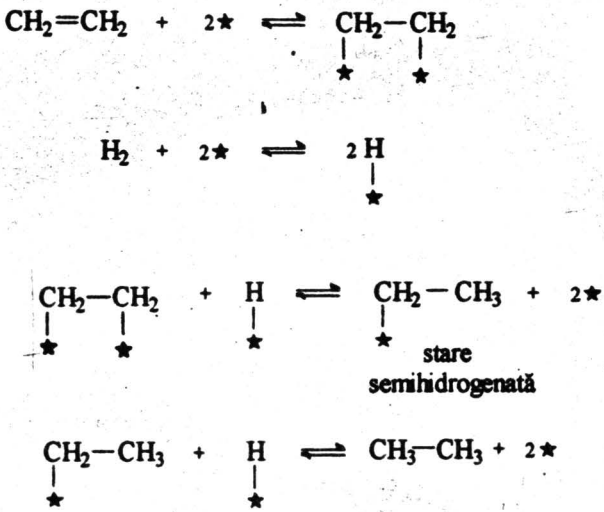
Astfel pe metale ca Ta, Cr, Mo sau W (grupa a V-a sau aVI-a) legăturile de adsorbție între reactanți și suprafață sunt prea puternice. În consecință speciile adsorbite sunt mult prea stabile pentru ca reacția să aibă loc. În cazul metalelor din grupa I B, activitatea scăzută se datorește faptului că ele nu adsorb hidrogen.

Legăturile de tarie intermediară ale reactanților cu metalele din grupa a VIII-a corespund activității maxime.

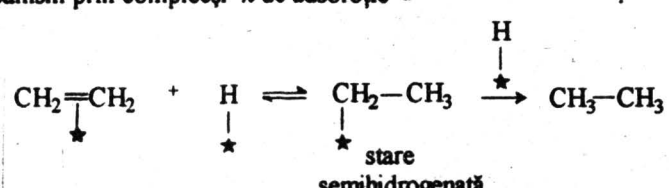
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Mecanismul asociativ de hidrogenare a etenei

Acest mecanism presupune că adsorbția etenei are loc prin ruperea dublei legături și formarea a două legături σ cu catalizatorul. Un astfel de model de adsorbție implică respectarea principiului corespondenței geometrice în actul catalitic.



b) Mecanism prin complecși π de adsorbție

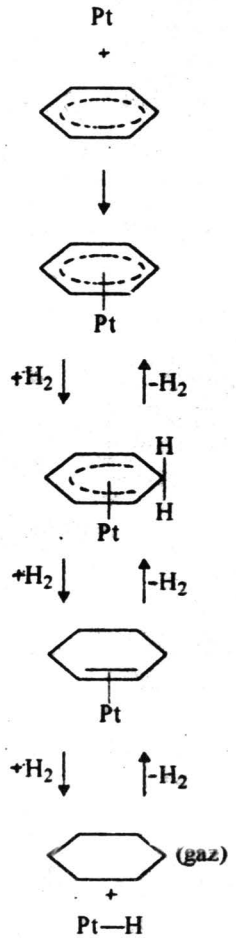


Este dificil de precizat dacă adsorbția hidogenului se realizează la o structura π- olefinica sau dacă ea are loc la un intermediar σ- olefinic de adsorbție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hidrogenarea benzenului

În prezența hidrogenului benzenul adsorbit de exemplu pe Pt, sufera o serie de reacții de hidrogenare reversibile conducând în final la ciclohexan conform schemei:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hidrogenul activ este specia atomică slab adsorbită deoarece chemosorbția benzenului pe platina saturată cu hidrogen ireversibil adsorbit nu conduce la nici o specie saturată

Cataliza pe sisteme bimetalice

O dezvoltare deosebita a capătat-o în ultimii ani cataliza pe aliaje sau sisteme multimetalice cu dispersie înaltă depuse pe suporți.

Vom discuța cîteva aspecte ale acestei probleme prin examinarea exemplului de aliaj Ni-Cu în reacțiile de hidrogenoliza a etanului și dehidrogenarea ciclohexanului.

Aliajele au fost obținute în forma dispersată prin coprecipitarea carbonaților metalelor respective, urmată de calcinare și reducere cu hidrogen în sistem dinamic la temperaturi ridicate.

S-a constatat că adaosul de 5% cupru la nichel are ca efect o scadere a activității de hidrogenoliza a C_2H_6 cu trei ordine de mărime și o creștere a activității în dehidrogenarea ciclohexanului printr-un factor de 3 (fig 3.13)

Scaderea activității catalizatorului în hidrogenoliza la concentrații mici de Cu este prea rapidă pentru a putea fi explicată printr-o schimbare a "caracterului d"al legăturii metalice.

Sinfelt a explicat tendințele pentru cele două direcții în termenii tăriei legăturilor de adsorbție: hidrogenul este mult mai slab adsorbit de Cu decât de Ni. S-a presupus că adsorbția hidrocarburilor diferă în același mod.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

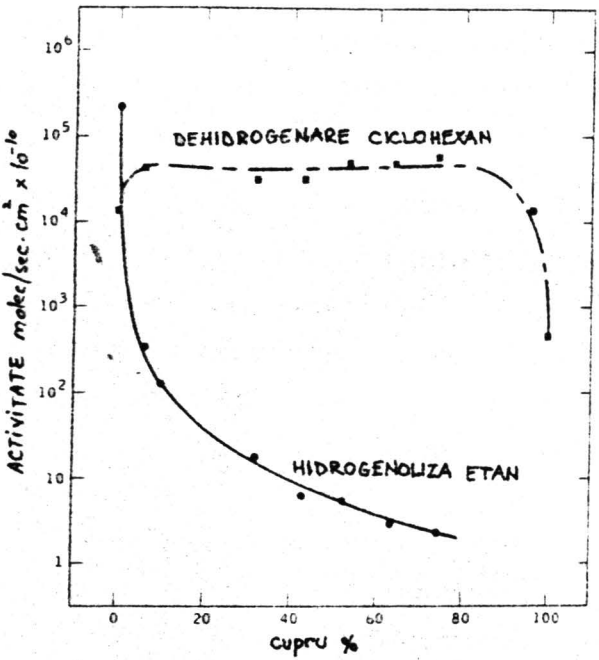


Figura 3.13. Activitatea aliajului Ni-Cu în hidrogenoliza etanului şi dehidrogenarea ciclohexanului

Dacă se presupune prin analogie cu alte reacţii de dehidrogenare că treapta determinantă de viteză a procesului global este desorbţia produsului (benzenul), atunci adaosul de cupru va mări viteza reacţiei totale prin micşorarea căldurii de adsorbţie a produsului de reacţie.

Pe de altă parte, molecula de etan ar fi mult mai uşor disociată dacă legăturile C-Me ar fi mult mai puternice, astfel încât să slăbească legătura C-C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, dacă complexul intermediar este alcatuit din specii C_2H_2, după cum afirma unii autori, acesta are o structură de tipul:

$$\begin{matrix} HC & — & CH \\ ** & & ** \end{matrix}$$

Un asemenea intermediar necesită centrii de tip multiplet în care intra patru atomi.

Dacă atomii de metal activ (Ni) sunt diluaţi cu atomi de metal inactiv (Cu) pe suprafaţa, concentraţia de multipleţi va scade simţitor.

Nu este însă exclusă nici posibilitatea unei interacţii electronice între cele două metale, adaugarea de cupru în aliajul Ni-Cu micşorând taria legăturii hidrocarbura - Me, ceea ce are ca rezultat o inhibare a ruperii legăturii C-C.

Dacă ruperea legăturii C-C este treapta determinantă de viteză, viteza reacţiei de hidrogenoliza scade prin adaugarea de cupru în aliaj.

Pe domeniul Ni pur la Cu pur, se modifică probabil determinanta de viteză. Pentru cupru pur este posibil ca chemosorbţia C_6H_{12} să fie treapta determinantă de viteză.

Rolul suportului

Primele studii asupra catalizatorilor metalici suportaţi au definit suportul ca un material inert având rolul de a realiza o anumita dispersie a componentei active.

Cercetările ulterioare au evidenţiat că există anumite interacţii metal-suport care pot afecta într-o măsura semnificativă comportamentul catalizatorului. Astfel, activitatea, selectivitatea, şi stabilitatea unui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

catalizator pot fi influențate pozitiv de o alegere judicioasă a sistemului componenta activă - suport.

Natura cantitativă precisă a interacțiilor metal - suport nu este încă suficient lamurită.

Suportul poate avea un rol prin însăși contribuția sa la suprafața specifică și structura poroasă, prin conservarea sau modificarea dimensiunii cristalitelor metalice (factor geometric) prin contribuția sa la proprietățile suprafeței, adică centrii acizi sau bazici (factor de suprafața) sau printr-o interacție electronică cu metalul (factori electronici).

Geometria suportului

Este cunoscut că există întotdeauna o corelație între natura suportului și structura poroasă a catalizatorului finit cu implicații directe asupra proprietaților catalitice.

Un exemplu este prezentat pentru cazul catalizatorului de Ni / Al_2O_3 utilizat în reformarea cu abur a metanului:

Proba	Distribuția de pori (A) 10-300	300- 75000	Suprafața BET m^2/g	dNi	CH_4 neconsumat
Ni / Al_2O_3-A	82	18	53,55	373,2	0,6
Ni / Al_2O_3-B	55,2	44	18,5	1372,0	2,4

De asemenea structura poroasă poate influenta selectivitatea procesului (legată de accesibilitatea moleculelor reactante).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

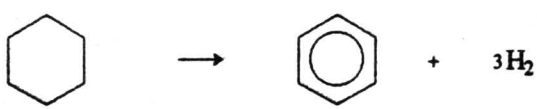
Factori de suprafață

Alegerea adecvată a suportului poate conduce la apariția unor centrii acizi de o anumita tarie necesară într-o anumită reacție.

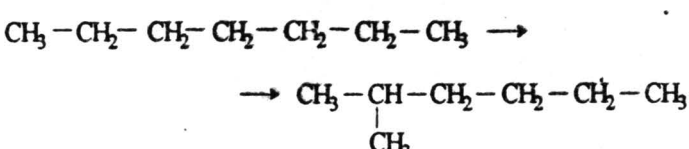
Această contribuție a suportului este evidentă în cazul catalizatorilor bifuncționali utilizați la reformarea hidrocarburilor utilizind catalizatori de Pt/Al_2O_3.

În acest caz, datorita prezenței simultane a funcțiilor de hidrogenare-dehidrogenare a metalului și centrilor de izomerizare ai aluminei, au loc urmatoarele reacții:

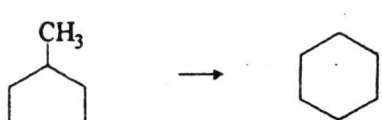
a) dehidrogenarea ciclohexanului



b) izomerizarea parafinelor la izoparafine

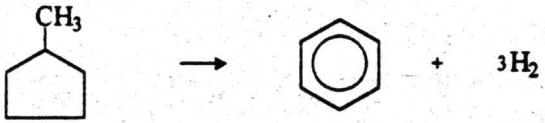


c) izomerizarea alchilciclopentanilor la ciclohexan

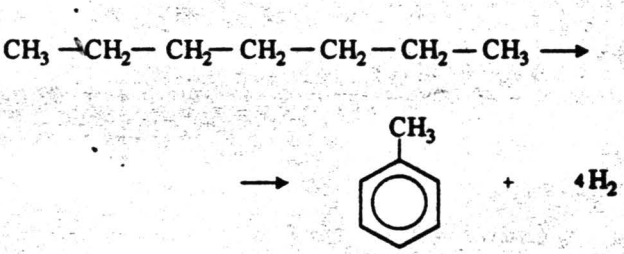


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

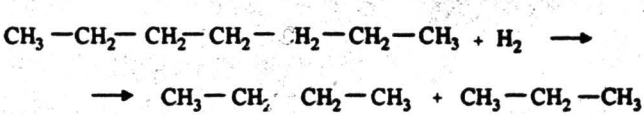
d) dehidroizomerizarea alchilciclopentanilor la aromate



e) dehidrociclizarea parafinelor la aromate



f) hidrocracarea parafinelor



Un suport prea acid ar favoriza depunerea de carbune micşorând în acest fel activitatea catalizatorului.

Interacţiuni electronice metal-suport

Este în general acceptat că activitatea unui catalizator pentru o reacţie dată este legată de taria legăturilor de adsorbţie a reactantului cu suprafaţa care, la rândul său, poate să depindă de natura suportului ca rezultat al interacţiilor electronice metal - suport. O asemenea interacţie poate afecta densitatea electronică a componentei active ceea ce se reflectă în modificarea tariei legăturii reactant - catalizator şi implicit, a activităţii şi selectivităţii catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 4 Structura electronică a semiconductorilor. Teoria benzilor.

4.1 Semiconductori intrinseci și extrinseci.

În cazul semiconductorilor, banda de valență este complet ocupată, iar banda de conducție este complet liberă (figura 4.1).

În cazul semiconductorilor intrinseci (Ge, Si) discontinuitatea dintre cele două benzi (banda interzisă) este mică astfel încât trecerea electronilor din banda de valență (B.V.)în banda de conducție (B.C.) necesită o energie de activare relativ scăzută (0,5-0,7 eV).

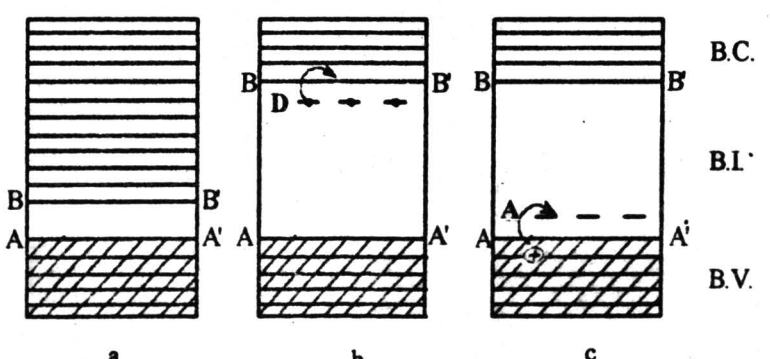


Figura 4.1. Tipuri de semicoductori: a) semiconductor intrinsec, b) semiconductor extrinsec de tip N, c) semiconductor extrinsec de tip P.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mult mai răspândiți sunt semiconductorii extrinseci (cazurile b și c). Acestia se caracterizează printr-o banda interzisă (B.I.) larga astfel încât dacă ar poseda o rețea cristalina perfectă s-ar comporta ca izolatori.

Structura cristalina a semiconductorului extrinsec este perturbată fie de prezența impurităților, fie ca rezultat al abaterii compozitiei cristalului de la compozitia stoechiometrică.

Defectele rețelei cristaline determină apariția în spectrul electronic al cristalului a unor nivele aditionale plasate în B.I. Acestea servesc ca un fel de trepte intermediare pe care pot fi amplasați sau de pe care se pot lua electroni.

Dacă impuritățile sunt donoare, nivelele adiționale se situează în apropierea nivelului inferior al benzii de conducție (nivelul D). Electronii de pe aceste nivele pot trece relativ ușor în B.C. devenind purtatori liberi de curent.

Impuritățile acceptoare provoaca apariția unor nivele adiționale în apropierea nivelului superior al B.V. (nivelul A). Prin trecerea electronilor din B.V. spre nivelul acceptor A apar găuri în B.V.

În semiconductorii extrinseci de tip N transportul curentului va fi realizat în principal de către electroni, în timp ce în semiconductorii de tip P de către găuri.

Cristalele semiconductoare cu exces de metal peste cantitatea stoichiometrica sau conținând drept impurități metale cu valență mai mare provoacă aparitia nivelelor donoare și vor poseda deci conductibilitate de tip N.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cristalele cu exces stoichiometric de metaloid sau conținând ca impurități metale cu valență inferioară (deficit de metal) provoaca apariția de nivele adiționale acceptoare în B.I. și vor poseda conductibilitate de tip P.

Împarțirea defectelor în donoare și acceptoare este în mare măsura convențională. În principiu orice defect poate deveni și donor și acceptor de electroni. Există, de de asemenea, defecte care pot îndeplini ambele funcții carora le corespund nivele adiționale atât în apropierea B.C. cât și a B.V.

Pentru teoria catalizei este foarte important faptul că atomii sau moleculele chemosorbite pe suprafața cristalului pot fi considerate drept defecte ale rețelei provocând aparitia nivelelor extrinsece donoare sau acceptoare la suprafață.

Semiconductori de tip N

Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--}

O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++}

(Zn)

Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--}

O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++} O^{--} Zn^{++}

$Zn_{1+x}O$

Cazul ZnO Exces de metal = cation interstițial + electroni

Excesul de metal poate proveni:

a) ca urmare a unui tratament de reducere :

$$ZnO + H_2 \xrightarrow{t^\circ} Zn^{2+} + H_2O + 2\,e^-$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) ca urmare a unei disociații termice :

$$ZnO \xrightarrow{t^\circ} Zn^{2+} + 1/2O_2 + 2\,e^-$$

Introducerea unui oxid străin constituie un mijloc practic de a controla semiconductivitatea unui oxid. Substituirea unui cation al rețelei printr-un cation de valență inferioară trebuie să fie compensată prin oxidarea unui număr echivalent de cationi, în timp cesubstituirea unui cational retelei printr-un cation de valență superioară trebuie să fie compensată prin reducerea unui număr echivalent de cationi

Exemple :

a) Fie o soluție solidă $Li_2O \cdot ZnO$ (cation cu valență inferioară).

Se stie că Zn^{++} nu poate fi oxidat la o valență superioară și ca atare, numai prezența unor atomi de Zn, interstitiali (exces de Zn în rețea) poate compensa ionii Li^+care substituie un cation de Zn^{++} conform reacției:

$$2Zn + Li_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2Li^+ + 2Zn^+ + 2O^{--}$$

$Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}$

(Zn^+)

$O^{--}\ [Li^+]\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}$

$Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}$

$O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}$

Pentru fiecare Li^+ apărut în locul Zn^{++}dispare un electron. În consecință dispariția nivelelor donoare determină o diminuare a conductivității de tip n a ZnO.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) - Fie o soluție solidă Al_2O_3-ZnO (cation cu valență superioară)

$Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}O^{--}$

$O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}$

$Zn^{++}O^{--}\ (Al^{+++})O^{--}\ Zn^{++}O^{--}$

$O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}\ O^{--}\ Zn^{++}$

In acest caz se vede că pentru fiecare ion Al^{+++} în locul Zn^{++} trebuie să dispară o sarcină pozitivă; adică se introduce un electron în rețeaua ZnO, ceea ce conduce la apariția unui nivel donor:

$$Zn^{++} + O^{--} + Al_2O_3 \longrightarrow Zn + 2Al^{+++} + 3\,O^{--} + 1/2O_2$$

Rezultatul va fi o creștere a semiconductivității de tip N a ZnO.

Semiconductori de tip P

NiO

$Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}\quad O^{--}$

$O^{--}\ Ni^{++}\oplus\ O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}$

$Ni^{++}\ O^{--}\quad \square\quad O^{--}\quad Ni^{++}\quad O^{--}$

$O^{--}\ Ni^{++}\quad O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}$

NiO_{1+x}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Excesul de oxigen poate proveni în urma unui tratament oxidant:

$$2\,Ni^{++}O^{--} + 1/2O_2 \longrightarrow 2\,Ni^{+++} + 3O^{--}$$

De aceea semiconductorii P se mai numesc semiconductori de oxidare.

a) Introducerea unor ioni cu valență inferioară conduce la creșterea conductivității de tip P.

Fie soluția solidă de Li_2O în NiO:

$Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}$

$O^{--}\quad Ni^{++}\quad O^{--}\quad \boxed{Li^{+}}\quad O^{--}\quad Ni^{++}$

$Ni^{++}\ O^{--}\quad Ni^{++}\oplus\quad O^{--}\quad Ni^{++}\ O^{--}$

$O^{--}\quad Ni^{++}\quad O^{--}\quad Ni^{++}\quad O^{--}\quad Ni^{++}$

Pentru fiecare Li^{+} care înlocuiește un Ni^{++} trebuie să apară un Ni^{+++}, adică un nivel acceptor localizat ceea ce antrenează o creștere a conductivității de tip P:

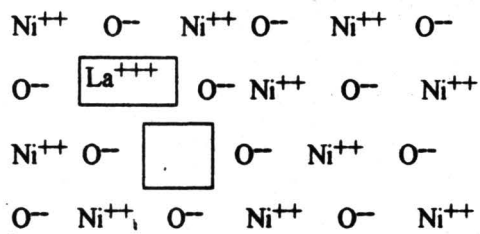
$$2Ni^{++}\ O^{--} + Li_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2Ni^{+++} + 2Li^{+} + 4O^{--}$$

Anionii suplimentari pentru a conserva neutralitatea electrică trebuie să fie furnizați de o atmosferă oxidantă; cationii Li^{+} vin să ocupe vacanțele cationice prezente în mod normal în NiO.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Introducerea de ioni cu valență superioară

Fie soluția solidă a La_2O_3 în NiO



Pentru fiecare La^{+++} care substituie un Ni^{++}, trebuie să dispară o sarcină pozitivă, ceea ce se obține reducînd la starea Ni^{++}, ioni Ni^{+++}:

$$2\,Ni^{+++} + 3O^{--} + La_2O_3 \longrightarrow 2Ni^{++} + 2La^{+++} + 5O^{--} + 1/2O_2$$

O parte din oxigenul în exces din NiO se degajă în stare de gaz în cursul operației; ionii La^{+++} vin să se plaseze în vacanțele cationice.

Se poate de asemenea interpreta această operație prin apariția de vacante cationice care să compenseze sarcina excedentară a La^{+++}.

Exemple de semiconductori

Semiconductori de tip N (exces de metal)	Semiconductori de tip P (deficit de metal)
TiO_2, TiS_2, TiS_3	$ZnCr_2O_4$, MnO, WO_2
V_2O_5, V_2O_3, V_2S_3	FeO, $MgFe_2O_4$, FeS
MoO_3, Fe_2O_3, WO_3	NiO, NiS
$ZnFe_2O_4$, ZnO, CdS, AgS,	CaO, Ca_3O_4, Cu_2O, Cu_2S, Ag_2O
SnO_2, PbO_2, PtO	GeO, SnS, Sb_2S_3, Bi_2S_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Studiul conductivității solidului σ în funcție de temperatură oferă informații asupra densitații defectelor și poziția lor energetică.

Pentru un semiconductor normal prin electroni:

$$\sigma \approx n \cdot m$$

unde: σ - conductibilitate electrică

n - numărul de electroni în banda de conducție

m - mobilitatea electronilor

n variază cu temperatura după o lege de tip Arrhenius:

$$n = n_d \exp (-Ec/RT)$$

n_d - număr total de electroni pe nivele de impuritate

Ec - energia de activare a conducției

Ori teoria a arătat că:

$$E_c = 1/2\ \Delta\varepsilon$$

unde Δε reprezintă distanța nivelului donor de la banda de conducție.

Se obțin astfel informații asupra densitătii și poziției nivelelor donoare. Dacă temperatura este suficient de ridicată, toate nivelele donoare sunt ionizate și σ devine independent de T (palier de saturație)

În practică, semiconductorii pot poseda mai multe nivele de impurități.

Astfel în ZnO, defectele fiind atomii de Zn, transferul celor doi electroni ai acestuia se realizează cu energii diferite. Diagrama $\sigma = f(1/T)$ va forma două segmente de panta E_1/R și E_2/R.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2. Chemosorbția pe semiconductori

4.2.1 Legături tari și legături slabe

În cazul adsorbției chimice particulele adsorbite și rețeaua adsorbentului constituie un sistem cuantomecanic unic și trebuie să fie considerat ca un tot.

Electronii rețelei cristaline devin deci participanti direcți ai proceselor chimice care se desfașoară pe suprafața cristalului și, în unele cazuri, ei pot controla procesul.

Tratând particulele adsorbite ca impurități superficiale, diferențele principale dintre acestea și defectele structurale biografice care există pe întreaga suprafață reală, se estompează. Singura diferența rezidă în faptul că particulele chemosorbite au capacitatea de a părăsi suprafața pentru a se întoarce în faza gazoasă și de a reveni pentru a se fixa pe suprafață, în timp ce defectele biografice sunt legate puternic la suprafață și nu pot schimba cu faza gazoasă.

O particulă adsorbită, considerată ca un defect structural de suprafață, poate localiza un electron liber al rețelei jucind rolul de acceptor de electroni liberi sau poate localiza o gaură libera, jucând astfel rolul de donor.

În caz general, o particula chemosorbită pe un adsorbant dat, poate fi simultan acceptor și donor posedind afinitate atât pentru electroni liberi cât și pentru găuri libere. De asemenea sunt bine cunoscute defectele structurale care joacă ambele roluri simultan (donor și acceptor).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De exemplu aşa numiţii centrii F, pot captura un electron liber transformându-se într-un centru F', provocând o schimbare de culoare în cristal. În acelaşi timp ei pot captura o gaură libera ceea ce conduce la dispariţia unui centru F, concomitent cu decolorarea cristalului.

Există două forme de chemosorbţie ale particulei adsorbite.

a) **Chemosorbţie slabă** pentru care particula chemosorbită C (considerată cu centrul său de adsorbţie) rămâne neutră din punct de vedere electric şi pentru care legătura dintre particulele care se adsorb şi reţea se realizează fără participarea unui electron liber sau a unei găuri libere din reţeaua cristalină. Notăm o astfel de legătura prin CL unde L reprezintă simbolul reţelei.

b) **Chemosorbţie tare** pentru care particula chemosorbită reţine pe lânga ea un electron liber sau o gaură libera din reţeaua cristalina (prezentându-se astfel ca o formaţie încărcată electric) şi pentru care electronul liber sau gaură libera intervin imediat în legătura de chemosorbţie.

Termenii de chemosorbţie slaba şi tare au o semnificatie convenţională.

Se pot distinge două tipuri de legături tari:

a) **Legătura tare de tip n** (acceptoare) dacă un electron capturat de o particula adsorbită ia parte la legătura. Notam această legătura cu CeL, unde eL desemnează electronul liber al reţelei.

b) **Legătura tare de tip p** (donoare) cînd în legătura intervine o gaură capturată de o particulă adsorbită. Notăm această legătura CpL, unde pL reprezintă gaură liberă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate fi pur ionică sau pur covlentă sau în caz general

Prin natura sa legătura acceptoare cât şi cea donoare poate fi de tip mixt, în funcţie de caracterul localizarii electronului liber sau a găurii libere care este determinată de natura adsorbatului şi a adsorbantului.

Diferite forme de chemosorbţie pe un cristal ionic

În figura 4.2. se reprezintă schematic diferite forme de chemosorbţie ale unei particule date (C) pe un cristal ionic de tip (MR) constituiţi din ioni M^+ şi R^-.

Existenţa unui electron liber într-un asemenea cristal înseamnă prezenţa unei stări neutre M care se deplasează pe ionii M^+ ai reţelei.

Existenţa unei găuri libere înseamnă în acest caz prezenţa unei stări neutre R care migrează în reţea trecând de la un ion R^- la altul vecin.

În figura 4.2. formele a şi d corespund legăturilor slabe. Care dintre cele două forme se produce în realitate, depinde de natura particulei C şi de natura reţelei.

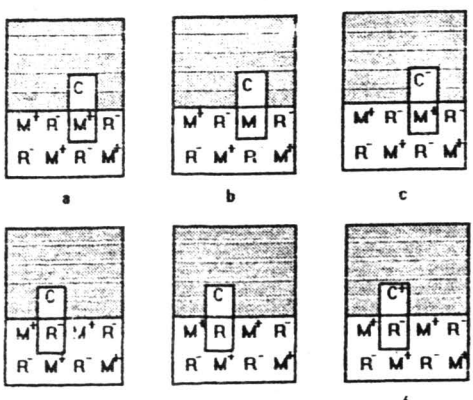


Figura 4.2. Chemosorbţia unei particule C pe un cristal ionic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cazurile b şi c reprezintă legătura acceptoare tare. Ele exprima două cazuri limită: b corespunde unei legături pur homopolară şi c unei legături pur ionice.

Cazurile e şi f reprezintă legătura donoare tare (două cazuri limită). În realitate chemosorbţia este intermediară celor trei cazuri limită.

c) Exemple

In figura 4.3. sunt reprezentate diferite forme de chemosorbţie pentru atomii Na şi Cl pe reţeaua NaCl

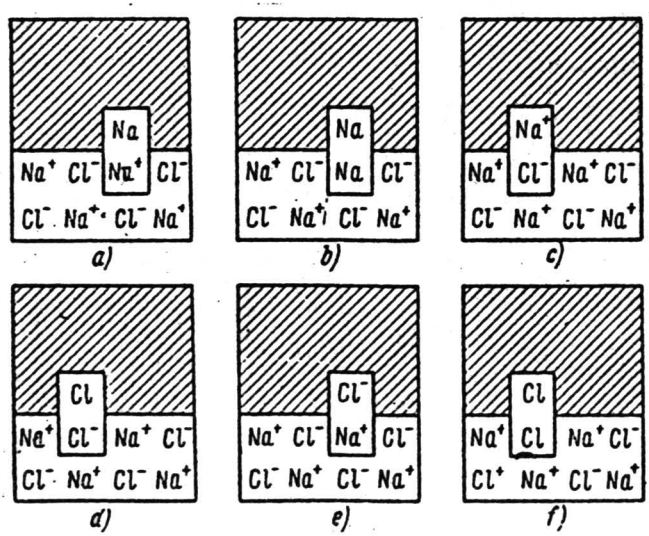


Figura 4.3. Forme de chemosorbţie pentru atomii Na şi Cl pe reţeaua NaCl

Figura 4.3 a corespunde legăturii slabe a atomului de Na cu reţeaua.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest caz legătura este asigurată de electronul de valenţă al atomului de Na şi care prezintă o simetrie sferica în cazul atomului izolat, se găseşte deformat şi atras într-o anumită măsură de reţea. Este cazul legăturii printr-un electron de acelaşi tip ca acela al ionului molecular Na_2^+.

În cazul chemosorbţiei slabe a atomului de Cl (fig 4.3. d) legătura este asigurată prin atracţia unui electron de la ionul de Cl^- al reţelei care serveşte ca centru de adsorbţie pentru atomul adsorbit sau, dacă se poate exprima astfel, prin atracţia unei găuri de la atomul de Cl spre reţea . În acest caz avem de a face cu o legătura de acelaşi tip ca a ionului molecular Cl_2^-.

Legătura acceptoare tare a Na (fig 4.3.b) este formată pornind de la legătura slabă (fig. 4.3.a) ca rezultat al capturarii şi localizarii unui electron liber, adică sub efectul transformarii ionului Na^+ al reţelei care serveşte ca centru de adsorbţie în atom neutru de Na. Se obţine o legătura similară cu cea a moleculei Na_2 sau H_2, cu deosebirea că în cazul nostru prin ruperea acestei legături (adică prin desorbţia atomului de Na) electronul reţelei nu va rămâne pe Na^+ (pe centrul de adsorbţie) ci va fi total delocalizat întorcându-se în ansamblul electronilor liberi.

Această legătură este o legătura covalentă tipică cu 2 electroni în care intervine electronul de valenţă al atomului de Na adsorbit şi electronul reţelei cristaline împrumutat din familia electronilor liberi.

Legătura donoare tare a Na (fig. 4.3.c), derivă din legătura slabă (fig. 4.3.a) prin ionizarea atomului de Na adsorbit, adica prin trecerea electronului său de valenţă într-o stare liberă (ansamblul electronilor liberi în cristal se îmbogaţeşte astfel cu un electron) sau, ceea ce înseamnă acelaşi lucru, prin capturarea unei găuri libere de către atomul de Na adsorbit. În

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

legătura de adsorbție este de natura pur ionica, obținându-se o quasi-moleculă de NaCl.

Legătura acceptoare tare a atomului de Cl (fig.4.3. e) se realizează pornind de la legătura slabă (fig. 4.3.d) prin implicarea unui electron liber obținindu-se o quasi-moleculă de NaCl cu legătura ionică caracteristica.

Legătura donoare tare a atomului de Cl (fig. 4.3. f) se realizează pornind de la legătura slabă (fig.4.3.d) prin implicarea în legatură a unei găuri libere. Se obține o quasi-moleculă Cl_2 cu legătură covalentă tipică.

Chemosorbția moleculei de O_2 pe cristalele de ZnO și Cu_2O

Se consideră cristalele pur ionice, ceea ce este admisibil în prima aproximație.

În cristalul de ZnO, prezența unui electron liber înseamnă existența unui ion Zn^+ printre ionii normali de Zn^{++} ai rețelei. Existența unei găuri libere dovedește prezența unui ion O^- printre ionii O^{--}.

În cristalul de Cu_2O, constituit din ioni Cu^+ și O^{--}, un electron liber corespunde la un atom neutru de cupru și o gaură liberă la un ion Cu^{++}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

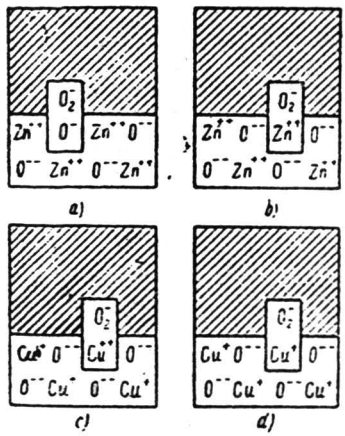


Figura 4.4. Chemosorbția O_2 pe ZnO și Cu_2O

Figura 4.4 a și c reprezintă o legătură slabă a moleculei de oxigen cu rețeaua. Ea este asigurată prin atracția unui electron de la ionul rețelei spre molecula de oxigen ca urmare a marii afinitati a moleculei de oxigen pentru electroni, acesta poate fi considerat ca total atras de la rețea la moleculă.

În consecință molecula de oxigen se transforma în ion molecular O_2^- și în rețea apare o gaură localizată în apropierea ionului O_2^-. Legătura se stabilește fără participarea unui electron liber al rețelei.

Trecerea la o legătura acceptoare tare înseamna localizarea unui electron sau, ceeă ce înseamnă același lucru, delocalizarea unei găuri (fig 4.4. b și d).

Concepția privind existența unor forme diferite de chemosorbție care se diferențiază prin caracterul legăturii între particula adsorbită și rețeaua adsorbantului joacă un rol important în fizico chimia suprafeței.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Posibilitatea existenței tipurilor diferite de legătură pornind de la chemosorbție este datorată capacității particulei chemosorbite de a antrena un electron liber sau o gaură liberă din rețeaua cristalina, adică capacității particulei chemosorbite de a ceda rețelei un electron sau o gaură liberă.

Forme radicalice și forme cu valențe saturate de chemosorbție.

A - Valențe libere pe suprafața catalizatorului

În procesele catalitice la care participa particulele chemosorbite electronii și găurile libere ale unei rețele cristaline funcționează ca valențe libere capabile să rupa legăturile de valență în interiorul particulelor chemosorbite și de a se satura pe seama acestor legături.

Aceste funcțiuni ale electronilor și găurilor libere decurg din însăși noțiunea de "electron liber" sau "gaură liberă". Noi vom explica aceasta în două cazuri limită: acela al cristalului pur covalent și acela al cristalului pur ionic.

a) Cazul cristalului covalent (Germaniu). Într-un asemenea cristal fiecare atom de Ge tetravalent este înconjurat de patru vecini cu care este legat prin patru legături de valență.

La fiecare din aceste legături participă doi electroni: electronul atomului luat în considerare și cel al atomului vecin. Astfel, în rețeaua Ge, patru electroni de valență ai fiecărui atom sunt utilizați pentru a constitui legături și nu pot participa la conducție. Existența unui electron sau a unei găuri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

libere în cristal înseamna prezența printre atomii de Ge, de ioni Ge^- sau Ge^+. Asemenea stări ionice sunt capabile să migreze în rețea trecând de la un atom de Ge la altul vecin.

Ionul Ge^- are cinci valențe. Fiind înconjurat de atomi de Ge tetravalent, el își conservă cea de a cincea valență nesaturată. Ionul de Ge^+ este trivalent astfel încât valența unuia din cei patru vecini rămâne nesaturată. Astfel electronul și gaură libera în rețeaua de Ge pot fi considerate ca valențe libere (nesaturate) care migrează în rețea.

b) Cazul cristalului ionic Cu_2O. Într-un asemenea cristal un electron liber corespunde unei stări Cu, iar o gaură liberă unei stări Cu^{++} care se deplasează pe ionii normali Cu^+ ai rețelei.

În atomul de Cu, ionii de Cu^+ și Cu^{++} există următoarea structura electronică:

		Valență
Cu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$	+1
Cu^+	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$	0
Cu^{++}	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$	-1

Ionul Cu^+ posedă un strat electronic complet (valența 0), atomul de cupru este caracterizat prin existența unui electron în plus (valență +1), iar ionul Cu^{++} prin lipsa unui electron în strat (valență -1). Astfel, în acest caz

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electronul liber este echivalent cu o valenţă pozitivă nesaturată, iar gaură liberă cu o valenţă negativă nesaturată.

De asemenea rolul valentelor libere în cristal poate fi jucat nu numai de electronii liberi şi găurile libere ci şi de aşa numitii "excitoni Frenkel", constituiti din atomi sau ioni ai cristalului, excitaţi. Se poate de exemplu considerà pentru acest caz aceeaşi reţea a Cu_2O, în care excitonul Frenkel se prezintă ca un ion Cu^+excitat caracterizat prin urmatoarea stuctura electronică:

$$Cu^+ \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9\ 4s^1$$

care se distinge de structura normală prin trecerea unui electron din stratul 3d în stratul 4s. Astfel ionul Cu^+ excitat, îşi conservă sarcina sa dar câştigă o valenţă liberă.

Ca o regula generală, pentru a descrie procesele chimice care se desfăşoară pe suprafaţa unui semiconductor se pot considera electronii şi găurile libere ca valenţe libere. Pentru aceasta trebuie să se atribuie valentelor libere ale catalizatorului urmatoarele proprietăţi:

a) Fiecare valenţă libera are o durată de viaţă medie, adică valenţele libere sunt capabile să apară şi să dispară; cristalul da continuu nastere la valenţe şi absoarbe continuu.

b) Valenţele libere nu sunt localizate ci pot să se deplaseze liber în cristal.

c) Concentraţia de echilibru a valenţelor libere din cristal şi de la suprafaţa sa depinde nu numai de natura acestuia ci şi de condiţiile externe: ea creşte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu temperatura şi poate fi marita sau diminuată artificial sub acţiunea agenţilor exteriori (de exemplu introducerea impuritatilor).

d) Între interiorul şi suprafaţa cristalului are loc un schimb continuu de valenţe. Deci cristalul joaca rolul unui rezervor care absoarbe valenţe libere de la suprafaţa şi le furnizează.

e) Într-un cristal, valenţele libere pot forma perechi care se deplasează ca atare în cristal, pînă la momentul în care sunt disociate. De exemplu, conform teoriei corpului solid, într-un cristal ionic o pereche de valenţe de semn opus (electron + gaură) legate printr-o interacţie coulombiana, constituie aşa numitul exciton Mott.

O pereche de valenţe de acelaşi semn (electron + electron) sau (gaură + gaură) legate printr-o interacţie de schimb, constituie aşa numitul dublon.

B. Reactivitatea particulelor chemosorbite

Diversele forme de chemosorbţie se disting nu numai prin caracterul legăturii, ci şi prin reactivitatea particulei chemosorbite.

Printre acestea se disting:

- forme pentru care particula chemosorbită se găseşte pe suprafaţă sub forma de radical sau radical -ion;
- forme pentru care aceeaşi particula constituie cu suprafaţa o formaţiune ale cărei valenţe sunt saturate.

Evident, pentru formele radicalice de chemosorbţie, particula chemosorbita posedă o reactivitate ridicată, intrând în combinatie chimică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu o alta particula chemosorbita sau cu o particula provenind din faza gazoasă. Să luam câteva exemple:

a) Chemosorbţia atomului de Na

Pentru legătura slabă electronul de valenţă al atomului de Na rămâne necuplat şi în acest caz, se poate considera valenţă libera a acestui atom ca nesaturată; această forma de legătura constituie astfel o forma radicalica de chemosorbţie (fig. 4.5. a).

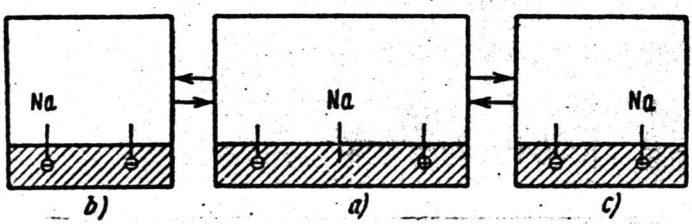


Figura 4.5 Forma radicalică şi forme cu valenţe saturate la chemosorbţia Na pe NaCl

Trecând de la legătura slabă la legătura tare de tip n sau p, un electron liber al reţelei intervine în această legătura, se localizează şi se cuplează cu electronul de valenţă al atomului de sodiu (fig. 4.5. b) sau respectiv o gaură libera se recombina cu electronul de valenţă al atomului de Na (fig. 4.5. c).

În cele două cazuri se poate considera ca valenţă libera a atomului de Na se saturează (pozitiv sau negativ) cu ajutorul valentelor superficiale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Saturarea reciprocă a celor două valenţe de acelaşi semn (valenţa pozitivă a atomului de Na + valenţa pozitivă libera a suprafeţei) conduce la formarea unei legături homopolare (fig. 4.5. b, Na pe NaCl).

- Saturarea reciprocă a celor două valenţe de semn opus (valenţa pozitivă a atomului de Na + valenţa negativă liberă pe suprafaţă) conduce la constituirea unei legături ionice (fig 4.5 c, Na pe NaCl). Rezultă că legaturile tari n şi p reprezintă două forme de chemosorbţie cu valenţe saturate. (fig 4.5 b şi c)

4.2.2. Disocierea unei molecule prin adsorbţie

Se stie că adsorbţia unei molecule poate fi însotită în unele cazuri de disocierea moleculei.

Adsorbţia care conduce la disociaţie necesită o anumita energie de activare, după cum a arătat Lennard - Jones pentru molecula de H_2. În consecinţă molecula care se găseşte în stare adsorbită diferă de cea din stare gazoasă.

Mecanismul de disociere poate să se producă în diverse moduri. Vom examina unul din mecanismele posibile, în care electronul liber al reţelei joaca un rol determinant.

Ca exemplu să consideram ca molecula AB constituită din doi atomi monovalenti electropozitivi (cum este H_2) se apropie de suprafaţa unui semiconductor (în modul indicat în fig. 4.6. a). Cînd molecula AB se apropie de suprafaţă, electronul liber al reţelei se localizează din ce în ce mai aproape de punctul de pe suprafaţa spre care se îndreapta molecula AB (punctul M).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

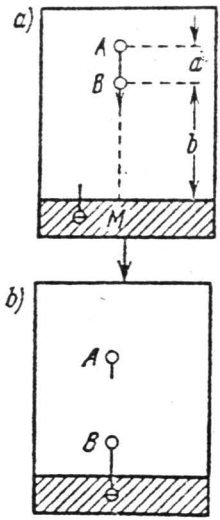


Figura 4.6. Adsorbția cu disociație pe suprafața unui semiconductor

Astfel, între atomul B şi suprafaţa apare o legătura asigurată prin acest electron localizat şi care se întăreşte pe măsura ce molecula AB se apropie, în timp ce legătura dintre atomii A şi B se slabeşte continuu.

Pe măsura ce distanţa b scade, distanţa a creşte, astfel că numai atomul B se găseşte legat cu suprafaţa printr-o legătura de tip n tare, în timp ce atomul A se află liber şi rămâne în faza gazoasă (fig. 4.6. b) sau se leagă cu suprafaţa printr-o legătura slabă.

Notând cu simbolul eL - valenţa pozitivă liberă (electronul liber) de la suprafaţa catalizatorului, prin L simbolul retelei, atunci reacţia care are loc la suprafaţa catalizatorului se poate exprima prin ecuaţia:

$$AB + eL \longrightarrow A + BeL$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care necesita învingerea unei anumite bariere energetice (Ea), starea instabila ABeL corespunzând vârfului acestei bariere.

Se observă că electronul liber al rețelei se manifesta ca o valență liberă. Aceasta se deplasează în cristal provocând ruperea legăturii de valență în interiorul moleculei AB și se saturează cu ajutorul valenței eliberate.

Cristalul îndeplinește aici funcția unui radical liber și reacția poate fi descrisă ca o reacție radicalica obisnuită:

$$AB + \bullet L \longrightarrow \bullet A + BL$$

sau

$$AB + \bullet L \longrightarrow \bullet AL + BL$$

unde :

• - reprezintă valența liberă

•A - radicalul A în faza gazoasă;

•AL - atomul A legat de suprafața printr-o legătura slabă;

BL - atomul B legat de suprafața printr-o legătura tare.

Deci, cînd molecula AB formată din doi atomi sau din două grupe de atomi A și B, uniți printr-o legătura simpla, se află într-o stare de legătura slaba cu suprafața cristalului, atunci, intervenția unei valențe libere a suprafeței conduce la disocierea moleculei chemosorbite în doi radicali A și B; valența unuia este eliberată și a celuilalt saturată prin valența liberă a suprafeței. Astfel, unul din produșii de disociere se gasește în stare de legătură tare și celălalt în stare de legătura slaba (•AL) sau ca radical în faza gazoasă (•A).

Legea conservării valențelor este respectată: o valență liberă de pe suprafața, este regenerată sub forma de valență libera a radicalului format.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplu : chemosorbția H_2O în care atomul H și gruparea OH sunt legate printr-o legătura simplă. La apropierea moleculei de suprafața unui cristal ionic, legătura H-OH se polarizează mai puternic și, final, în câmpul rețelei, molecula se va descompune în doi ioni, H^+ și OH^-.

Fiecare din produșii de disociație vor fi legați de suprafață printr-o legătura tare (donoare și respectiv, acceptoare) aceste legături nefiind în mod necesar, pur ionice.

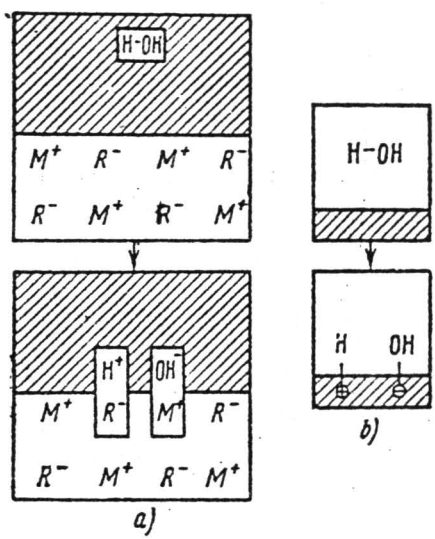


Figura 4.7. Adsorbția apei pe un cristal M^+R^-

Gradul de ionizare va fi determinat de caracterul de localizare al electronului (în jurul grupei OH) și găurii (în jurul atomului H) între particula adsorbită și centrul de adsorbție corespunzator (fig. 4.7. a).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În figura 4.7. b acest mecanism de disociere este reprezentat cu ajutorul schemelor de valență.

Nici o valență libera a suprafeței nu intra în joc. Ruperea legăturii de valență în moleculă, se produce prin adiția valentelor suprafeței care iau nastere în cursul aceluiași act de adsorbție.

4.2.3. Tranziții între diferitele forme de chemosorbție.

A - Tranziții între diferite nivele energetice

După cum s-a mai arătat, diferitele forme de chemosorbție pot să se transforme unele în altele. Această înseamna că particula chemosorbita ramânând în stare adsorbită, își poate schimba caracterul legăturii cu suprafața: ea poate să treaca dintr-o stare avînd un anumit tip de legătura într-o stare cu un alt tip de legătura. Aceste treceri înseamna localizarea sau delocalizarea unui electron liber sau a unei găuri libere pe particula adsorbită (sau în vecinătatea sa).

Asemenea transformari pot fi reprezentate cu ajutorul benzilor energetice ale semiconductorului (fig. 4.8.).

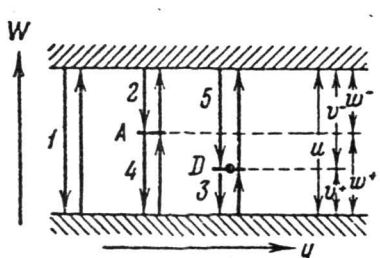


Figura 4.8. Tranziții între diferite nivele energetice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Axa Y este paralela cu suprafaţa semiconductorului, care este presupusă plana.

Banda de valenţă este separată de banda de conducţie printr-o banda interzisă de largime u. O particula care posedă o afinitate pentru electronul liber este reprezentată printr-un nivel acceptor local (A).

O particulă avînd o afinitate pentru o gaură, corespunde unui nivel donor local (D).

În caz general, cînd o particula chemosorbita formând o legătura "slabă" cu suprafaţa posedă simultan o afinitate pentru electronul liber cât şi pentru o gaură liberă, ea este reprezentată prin două nivele: unul acceptor şi unul donor.

Poziţia nivelelor A şi B în banda interzisă depinde de natura reţelei şi de natura particulei adsorbite C.

Între B.V. şi B.C., ca şi între benzile energetice şi nivelele locale reprezentate în fig. 4.8., sunt posibile transformari electronice în cazul semiconductorilor şi, pentru temperaturi nu prea scazute, ele sunt de origine termica. Prin aceste transferuri, electronul poate trece în B.C sau să sară pe nivelul acceptor A sau încă să coboare pe nivelul donor D.

Apariţia unui electron pe nivelul local A indică transferul particulei chemosorbite C din starea de legătura slabă în stare de legătura acceptoare tare cu suprafaţa.

După cum apare evidenţiat în fig. 4.8., aceasta poate fi realizată în două moduri:

a) prin căderea pe nivelul A a unui electron liber provenind din BC.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) prin ridicarea pe nivelul A a unui electron din BV.

Cedarea unui electron de pe nivelul D, reprezintă trecerea particulei chemosorbite C dintr-o stare de legătură slabă într-o stare de legătură donoare tare. (ecuație 3).

Aceasta poate fi, de asemenea, realizată în două moduri:

a) prin recombinarea unui electron aparținând nivelului D cu o gaură liberă provenind din BV;

b) prin ridicarea acestui electron din nivelul D în BC

Aceste transferuri electronice sunt reprezentate în fig. 4.8. prin săgeți verticale (transferurile 1, 2, 3, 4, 5)

Utilizând simbolurile Cl, eL, pL etc., se pot descrie de asemenea aceste transferuri (ecuațiile 1-5):

$$(1)\quad eL + pL \rightleftharpoons L \text{ ---------- } u$$
$$(2)\quad CL + eL \rightleftharpoons CeL \text{ ---------- } w^-$$
$$(3)\quad CL + pL \rightleftharpoons CpL \text{ ---------- } v^+$$
$$(4)\quad CeL + pL \rightleftharpoons CL \text{ ---------- } w^+$$
$$(5)\quad CpL + eL \rightleftharpoons CL \text{ ---------- } v^-$$

În aceste reprezentări săgețile orientate de la stânga la dreapta corespund tranzițiilor exoterme, iar cele de la dreapta la stânga tranzițiilor endoterme adică transferurile prezentate în figura 4.8. prin săgeți orientate de sus în jos și de jos în sus, respectiv. În dreapta ecuațiilor (1-5) s-au indicat energiile eliberate și consumate în timpul tranzițiilor corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În figura 4.9., transferurile electronice 1-5 sunt reprezentate cu ajutorul schemelor de valență pentru care transferurile de sus în jos din figura 4.8. corespund trecerii de la stânga la dreapta în figura 4.9

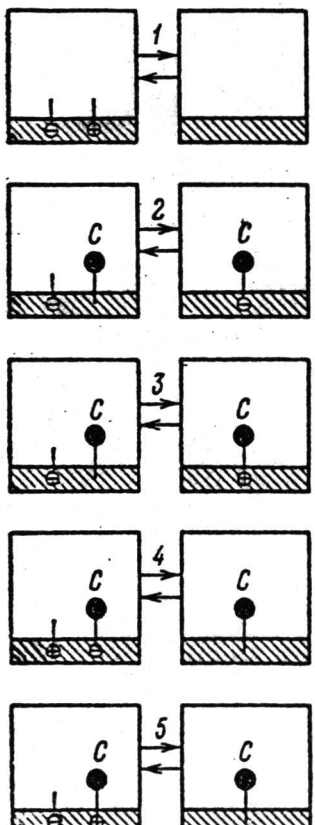


Figura 4.9. Reprezentarea transferurilor electronice dintr-un semiconductor cu ajutorul schemelor de valență

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Transferul 1 se prezintă ca recombinarea unui electron şi a unei găuri, adică anihilarea a două valenţe libere de semn opus; transferul invers este formarea în cristal a unei perechi electron liber - gaură libera, ceea ce înseamnă apariţia a două valenţe libere.

Transferurile 2, 3, 4, 5 se prezintă ca transferuri între diferitele forme de chemosorbţie dintr-o stare slabă într-o stare tare de legătura cu suprafaţa şi invers.

Trecerea unei legături slabe într-o legătura tare poate fi însoţita de dispariţia unei valenţe libere a catalizatorului (transferurile 2 şi 3) şi în acest caz, întărirea legăturii este însoţită de o scadere a energiei sistemului, probabil excitat.

Aceeaşi trecere poate să se realizeze fără participarea unei valenţe libere, fiind asociată nu cu o dispariţie, ci dimpotrivă cu apariţia unei valenţe libere pe suprafaţa catalizatorului (transferurile 4 şi 5), în acest caz fiind necesară o excitare a sistemului.

Rezultă deci că participarea electronilor şi găurilor unui semiconductor în procesele de chemosorbţie, poate fi descrisă cu ajutorul diagramelor de energie.

B - Tranziţii între diferite curbe de adsorbţie

Transferurile electronice descrise în figura 4.10 corespund trecerilor sistemului prin stări caracterizate prin diferite curbe de adsorbţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

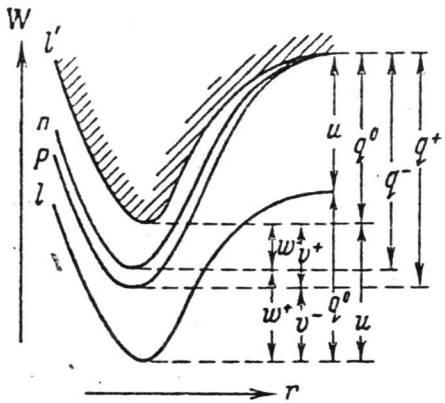


Figura 4.10. Tranziții între diferite curbe de adsorbție

Asemenea curbe exprimă variația energiei sistemului W în funcție de distanța r între o particulă C și suprafața adsorbantului în cazul în care particula C este un atom monovalent.

Curba (1) reprezintă curba de adsorbție pe cristalul neexcitat, adică un cristal care nu posedă electroni liberi sau găuri libere.

Curba (1') este curba (1) deplasată în sus paralel cu ea însăși la distanța U, adică ea corespunde adsorbției pe un cristal excitat, care posedă un electron liber în B.C. și o gaură liberă în B.V.

Curbele p și n sunt curbe de adsorbție corespunzând respectiv chemosorbțiilor donoare tari și acceptoare tari (curba n se poate situa atât deasupra cât și sub curba p).

Punctele de minimum ale curbelor l, n, p și l' corespund stărilor CL, CeL+pL, CpL + eL, CL + eL + pL. Pe figura 4.10 partea ascendentă a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

curbei din partea dreaptă reprezintă desorbția atomului C și acest proces de desorbție poate fi descris pentru stările l, n, p, l' prin următoarele ecuații:

(l) $CL \longrightarrow C + L$ ---------- q^o

(n) $CeL + pL \longrightarrow C + eL + pL$ ---------- q^-

(p) $CpL + eL \longrightarrow C + eL + pL$ ---------- q

(l') $CL + eL + pL \longrightarrow C + eL + pL$ ---------- q^o

În dreapta ecuațiilor sunt indicate energiile absorbite (consumate) în diferite procese de tranziție:

$$q^+ = q^o + v^+$$

$$q^- = q^o + w^-$$

În toate cazurile considerate produsul de desorbție este particula neutră C.

Pe măsura ce r crește și particula C se îndepartează de suprafața, nivelul A (fig.4.8.) este deplasat spre banda de conducție și la limita (pentru $r = \infty$) el este atras în interiorul acestei benzi. Similar, nivelul D, (fig. 4.8.), coboară spre B.V. și pentru $r = \infty$ el este atras în această bandă.

Această înseamna că pe măsura ce r crește, electronul localizat pe nivelul acceptor A (realizând o legătura n) și gaura localizată pe un nivel donor D (participând la o legătură p) se delocalizează și la limita (pentru $r = \infty$) se găsește revenit respectiv în B.C.și în B.V., adică în colectivitatea electronilor și găurilor libere.

Între stările l, n, p și l' (fig. 3.7.) sunt posibile tranzițiile :

$l' \leftrightarrow n$; $l' \leftrightarrow p$; $n \leftrightarrow l$; $p \leftrightarrow l$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste reacţii de transfer de electroni sunt caracterizate prin călduri de acelaşi ordin de mărime ca şi căldurile de adsorbţie şi, în consecinţă, cînd se studiază procesele de chemosorbţie nu se pot ignora reacţiile de transfer de electroni care se desfăşoară paralel cu reacţiile de adsorbţie şi desorbţie.

C - Echilibre între diverse forme de chemosorbţie

Să consideram cazul în care tranziţiile electronice în sens direct şi invers sunt în echilibru (cazul în care echilibrul electronic este stabilit pe suprafaţă). Vom admite că aceeaşi particulă chemosorbita posedă simultan afinitate pentru electron şi gaură. În acest caz, o parte determinată din numărul nivelelor acceptoare A vor fi ocupate cu electroni şi o parte din numărul total de nivele donoare D vor fi eliberate de electronii săi, adică din numărul total N de particule de un tip dat, chemosorbite pe unitatea de suprafaţa, o parte determinată din aceste particule se va gasi în stare de legătura "slaba", donoare "tare" şi acceptoare "tare" cu suprafaţa. Reprezentam respectiv N^0, N^+ şi N^- numărul particulelor de la suprafaţa care se gasesc în fiecare din aceste stări şi introducem noţiunile:

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}; \qquad \eta^+ = \frac{N^+}{N}; \qquad \eta^- = \frac{N^-}{N}$$

unde evident:

$$\eta^0 + \eta^+ + \eta^- = 1$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Marimile η^o, η^+ şi η^- caracterizează echilibrul între diversele forme chemosorbite, sau altfel spus probabilitatea ca o particulă chemosorbita să se găsească într-o stare sau în alta (care se caracterizează printr-un tip de legătura sau altul) sau, încă, media duratei relative de existenţa a unei particule chemosorbite în fiecare din aceste stări.

Conform statisticii Fermi:

$$\frac{N^+}{N^o + N^+} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon^+_s - V^+) / KT\right]}$$

$$\frac{N^-}{N^o + N^-} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon^-_s - w^-) / KT\right]}$$

unde ε^+_s şi ε^-_s reprezintă distanţele nivelului Fermi ε_s (nivelul potenţialului electrochimic) de la B.V. şi B.C., respectiv.

De aici:

$$\eta^o = \frac{1}{1 + \exp\left[(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT\right] + \exp\left[(w^- - \varepsilon^-_s) / KT\right]}$$

$$\eta^+ = \frac{\exp\left[(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT\right]}{1 + \exp\left[(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT\right] + \exp\left[(w^- - \varepsilon^-s) / KT\right]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta^- = \frac{\exp\left[\left(w^- - \varepsilon^-_s\right)/KT\right]}{1 + \exp\left[\left(v^+ - \varepsilon^+_s\right)/KT\right] + \exp\left[\left(w^- - \varepsilon^-_s\right)/KT\right]}$$

Sensul adoptat pentru fiecare simbol reiese clar din fig. 4.11.a), unde $\varepsilon^+_s + \varepsilon^-_s = U$

Variația η^o, η^-, η^+ cu ε^+_s este reprezentată schematic în fig. 4.11. b. Se observă că deplasând nivelul Fermi de jos în sus (altfel spus, măsura în care se depărtează de B.V. şi se apropie de B.C.) mărimea η^+ se diminuează, iar η^- creşte monoton, adică proporția de particule legate de suprafață printr-o legătura acceptoare creşte şi ca aceea a particulelor fixate printr-o legătura donoare se diminuează.

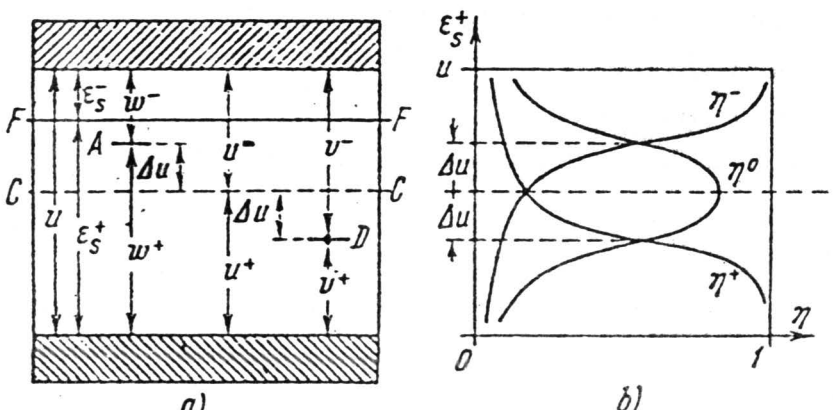


Figura 4.11. Echilibre între diverse forme de chemosorbție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În ceea ce priveşte mărimea η^o care caracterizează concentraţia relativă în forma "slabă" de chemosorbţie, se vede că ea trece printr-un maximum cînd nivelul Fermi se deplasează monoton.

Dacă nivelul D se găseşte suficient de departat sub nivelul Fermi (FF), astfel încât:

$$\exp [(w^- - \varepsilon^-_s) / KT] >> \exp [(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT]$$

atunci :

$$\eta^o = \frac{1}{1 + \exp [(w^- - \varepsilon^-_s) / KT]}$$

$$\eta^- = \frac{1}{1 + \exp [(\varepsilon^-_s - w^-) / KT}$$

În acest caz, $\eta^- >> \eta^+$, adică practic toate particulele chemosorbite joacă rol de acceptor.

Dacă nivelul A este suficient de ridicat deasupra nivelului Fermi (FF), astfel încât :

$$\exp [(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT] >> \exp [(w^- - \varepsilon^-s) / KT]$$

atunci:

$$\eta o = \frac{1}{1 + \exp [(v^+ - \varepsilon^+_s) / KT]}$$

$$\eta^+ = \frac{1}{1 + \exp [(\varepsilon^+_s - v^+) / KT]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest caz $\eta^+ >> \eta^-$, adică toate particulele chemosorbite joacă rol de donori.

Din cele expuse rezultă că, atunci cînd echilibrul electronic este stabilit, proportia relativă a diferitelor forme de chemosorbţie pe suprafaţă şi deci reactivitatea particulelor chemosorbite sunt determinate în mod univoc de poziţia nivelului Fermi. Astfel prin deplasarea nivelului Fermi, o forma chemosorbita neutră se poate transforma într-o forma încărcată electric şi invers.

4.3. Rolul nivelului Fermi în cataliză. Reacţii acceptoare şi donoare.

Particulele unei specii date chemosorbite pe suprafaţa unui catalizator nu participa toate la reacţie, ci numai o parte determinată a acestora care se găseşte în stare activă.

Deci, printre diferitele forme chemosorbite prezente, trebuie să se distingă forme active şi forme inactive (sau mai puţin active) pentru o reacţie dată. Viteza de reacţie pentru un grad de acoperire dat, toate celelalte condiţii fiind constante, va fi determinată de concentraţia formelor active de la suprafaţă.

Astfel, în expresia vitezei de reacţie, g, trebuie să se introducă marimile η^0, η^+, η^- care reprezintă proporţiile relative ale diverselor forme de chemosorbţie.

După cum s-a mai arătat, atunci cînd echilibrul electronic este atins, mărimile η^0, η^+, η^- depind de poziţia nivelului Fermi, caracterizată prin distanţa ε_s între nivelul Fermi şi limita inferioară a B.C. în planul suprafeţei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci g depinde de ε_s:

$$g = g(\varepsilon_s)$$

Vom mai vedea că viteza de reacţie (şi deci activitatea catalitică a unui semiconductor într-o reacţie dată) este condiţionată de poziţia nivelului Fermi la suprafaţa sa.

Luând în considerare funcţia de mai sus se disting două clase de reacţii:

a) Reacţii acceptoare sau reacţii de tip n, pentru care :

$$\frac{\delta g}{\delta \varepsilon_s} < 0$$

Aceste reacţii sunt cu atât mai rapide cu cât N_F este mai ridicat (toate celelalte condiţii fiind constante), adică ε_s este mic şi ele sunt accelerate prin electroni.

b) Reacţii donoare sau de tip p, pentru care :

$$\frac{\delta g}{\delta \varepsilon_s} > 0$$

Această clasă aparţine reacţiilor a căror viteză este cu atât mai mare cu cât NF este mai coborât, adică ε_s este mare. Aceste reacţii sunt accelerate de către găuri.

Apartenenţa unei reacţii tipului donor sau acceptor este determinată în primul rând de mecanismul său. Una şi aceeaşi reacţie poate să se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

desfăşoare prin mecanisme diferite şi deci poate să se dovedească fie acceptoare fie donoare (de exemplu descompunerea C_2H_5OH).

De asemenea, pentru un mecanism dat, o reacţie poate fi acceptoare pentru anumite valori ale lui ε_s şi donoare pentru altele. Adică, ea poate fi donoare sau acceptoare în funcţie de poziţia N_F la suprafaţa catalizatorului semiconductor (ca de exemplu oxidarea CO).

Descompunerea C_2H_5OH, poate fi orientată în două direcţii:

$$C_2H_5OH \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow CH_3CHO + H_2 & \text{(dehidrogenare)} \\ \longrightarrow C_2H_4 + H_2O & \text{(deshidratare)} \end{cases}$$

Mecanismele corespunzatoare sunt prezentate în fig.4.12. a, b.

În ambele cazuri reacţia se efectuează în trei etape :

a) adsorbţia moleculei de C_2H_5OH

b) reacţia de suprafaţă

c) desorbţia produşilor.

Orientarea reacţiei spre dehidrogenare sau deshidratare este determinată de primul stadiu şi depinde de legătura care este ruptă în timpul adsorbţiei: fie legătura O-H (fig. 4.12. a), fie legătura C-OH (fig.4.12. b) ceea ce, la rândul său, depinde de natura catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

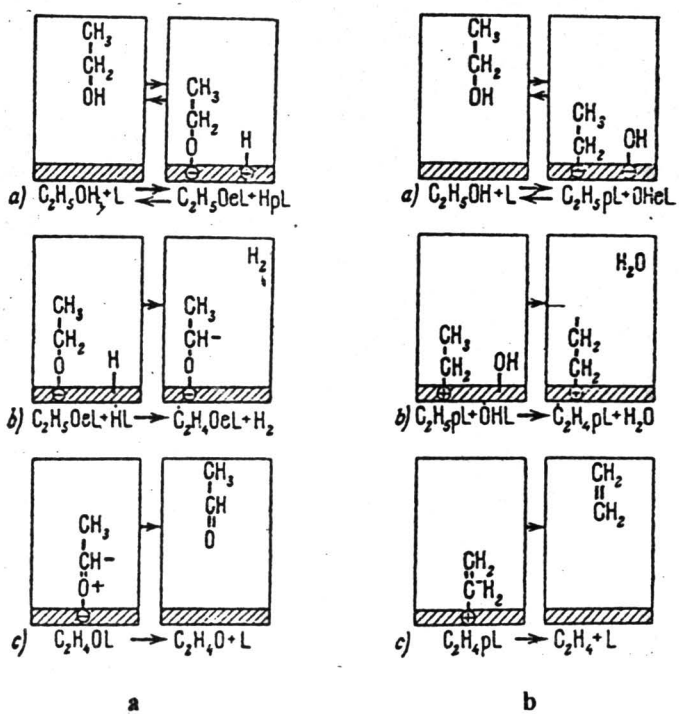


Figura 4.12. Mecanismele de descompunere a C_2H_5OH: a)dehidrogenare; b) deshidratare

În general, pe un acelaşi catalizator pot avea loc ambele procese şi activitatea catalizatorului într-o direcţie sau alta, va fi funcţie de poziţia nivelului Fermi.

Neglijând adsorbţia produşilor de reacţie şi formarea produşilor secundari care pot apare în aceste reacţii, considerând că gradul de acoperire al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafeței de moleculele de alcool este suficient de mic și notând pentru simplificare:

$$A = CH_3CHO;\ E = C_2H_4;\ R = CH_3CH_2O\ ;\ Q = CH_3CH_2.$$

vom avea pentru dehidrogenare:

$$\frac{dN_R}{dt} = \alpha P - \beta_1 N_R^- N_H^+ - \gamma_1 N_R^- N_H^0$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \gamma_1 N_R^- N_H^0 - \delta_1 N_A^0$$

În condițiile de echilibru, adică pentru:

$$\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_A}{dt} = 0,$$

se obține:

$$\alpha P = \beta_1 N_R^- N_H^+ + \gamma_1 N_R^- N_H^0$$

$$\gamma_1 N_R^- N_H^0 = \delta_1 N_A^0 = g_A$$

unde g_A este viteza de reacție (aparitia acetaldehidei în faza gazoasă); iar P presiunea alcoolului.

Pentru deshidratare:

$$\frac{dN_Q}{dt} = \alpha P - \beta_2 N_Q^+ N_{OH}^- - \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{dN_E}{dt} = \gamma_2 N_Q^{+} N_{OH}^{0} - \delta_2 N_E^{0}$$

La echilibru:

$$\alpha P = \beta_2 N_Q^{+} N_{OH}^{-} + \gamma_2 N_Q^{+} N_{OH}^{0}$$

$$\gamma_2 N_Q^{+} N_{OH}^{0} = \delta_2 N_E^{0} = g_E$$

unde g_E este viteza de reacție (viteza de desorbție a etilenei).

Luând în considerare că:

$$\eta^{\circ} = \frac{No}{N}, \qquad \eta^{+} = \frac{N^{+}}{N} \qquad \eta^{-} = \frac{N^{-}}{N}$$

se obține pentru dehidrogenare

$$g_A = \frac{\alpha P}{1 + \beta_1 \eta^{+}_H / \gamma_1 \eta^{o}_H}$$

sau:

$$g_A = \alpha \frac{\gamma_1}{\beta_1} \frac{\eta^{o}_H}{\eta^{+}_H} P \qquad \text{dacă} \quad \frac{\eta^{o}_H}{\eta^{+}_H} << \frac{\beta_1}{\gamma_1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$g_A = \alpha P \qquad \text{dacă} \qquad \frac{\eta^o{}_H}{\eta^+{}_H} >> \frac{\beta_1}{\gamma_1}$$

Analog pentru deshidratare:

$$g_E = \frac{\alpha P}{1 + \beta_2 \eta^-{}_{OH} / \gamma_2 \eta^o{}_{OH}}$$

sau:

$$g_E = \alpha \frac{\gamma_2}{\beta_2} \frac{\eta^o{}_{OH}}{\eta^-{}_{OH}} P \qquad \text{dacă} \qquad \frac{\eta^o{}_{OH}}{\eta^-{}_{OH}} << \frac{\beta_2}{\gamma_2}$$

$$g_E = \alpha P \qquad \text{dacă} \qquad \frac{\eta^o{}_{OH}}{\eta^-{}_{OH}} >> \frac{\beta_2}{\gamma_2}$$

Deoarece:

$$\frac{\eta^o{}_H}{\eta^+{}_H} = \exp\left(\frac{\varepsilon_s{}^+ - V^+{}_H}{KT}\right)$$

şi:

$$\frac{\eta^o{}_{OH}}{\eta^-{}_{OH}} = \exp\left(\frac{\varepsilon_S{}^- - W^-{}_{OH}}{KT}\right)$$

atunci în cele două cazuri (dehidrogenare şi deshidratare) se obţine, respectiv:

$$g_A = K'_o \exp\left(-\frac{E' - \varepsilon_S{}^+}{KT}\right) P$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$g_E = K''_o \exp\left(-\frac{E'' - \varepsilon_S^-}{KT}\right) P$$

Rezultă că poziția nivelului Fermi, ε_s^+ (sau $\varepsilon_s^- = u - \varepsilon_s^+$) intervine în energiile de activare ale dehidrogenării și deshidratării cu semn opus.

În cazurile în care $g_A = \alpha P$ și $g_E = \alpha P$, viteza de reacție (g_A sau g_E) nu este deloc afectată de poziția nivelului Fermi.

Variația vitezelor de reacție g_A și g_E cu poziția nivelului Fermi pe întreg intervalul de variație al ε_s^+ este reprezentată schematic în fig. 4.13. a și b:

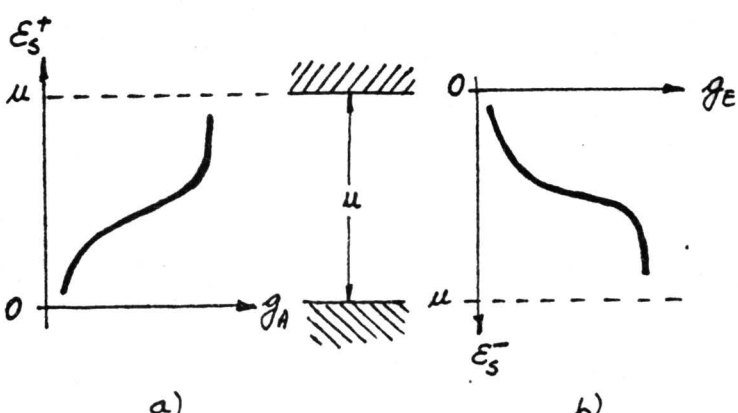


Figura 4.13. Influența pozitiei nivelului Fermi asupra vitezei de reacție a) pentru dehidrogenare; b) pentru deshidratare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se observă că pe măsura ce nivelul Fermi se deplasează în sus (fig. 4.13 a) reacţia de dehidrogenare este accelerată (g_A creşte) în timp ce reacţia de deshidratare (fig.4.13. b) va fi frânată. Invers, scăderea nivelului Fermi frânează dehidrogenarea (g_A scade) şi accelerează deshidratarea (g_E creşte).

Astfel, dehidrogenarea aparţine clasei de reacţii acceptoare, iar deshidratarea clasei de reacţii donoare.

Aceste rezultate sugerează metoda prin care se poate dirija selectivitatea procesului: factorii care coboară poziţia nivelului Fermi (de exemplu impurităţile acceptoare introduse în cristal) trebuie să inhibe reacţia de dehidrogenare şi să favorizeze reacţia de deshidratare.

Factorii care deplasează nivelul Fermi spre B.C. (de exemplu impuritatile donoare) acţionează în sens invers.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.4 Promotori şi otravuri

Introducând la suprafaţa sau în interiorul unui semiconductor o impuritate de natura dată şi de concentraţie dată, se poate acţiona într-o anumita măsura asupra pozitiei nivelului Fermi de la suprafaţa cristalului. În consecinţă, introducerea unei impurităţi într-un semiconductor poate determina o accelerare sau o micşorare a vitezei de reacţie prin reglarea concentraţiei de electroni sau de găuri de la suprafaţa solidului.

Prin termenul de "impuritate" nu trebuie să se înteleaga neapărat atomi straini încorporaţi în reţea. Această noţiune are, conform teoriei electronice a catalizei, un sens mai larg. Particulele chemosorbite de reactanţi sau de produşi ai reacţiei pot juca de asemenea rol de impuritate de suprafaţa. În cursul reacţiei însăşi, acumularea de produşi la suprafaţa poate micşora sau mări activitatea catalitica.

Se disting două tipuri de impurităţi: impurităţi acceptoare şi impurităţi donoare, jucând rol de centri de localizare respectiv pentru electroni liberi şi pentru găuri libere ale reţelei.

Impuritatile acceptoare deplasează N_F în jos, iar cele donoare în sus.

Pentru un grad de acoperire dat al suprafeţei, avem:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(T,Z)$$

unde Z reprezintă concentraţia (superficială sau internă) a impurităţilor de specie dată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întotdeauna vor exista relaţiile:

- pentru o impuritate donoare :

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial Z} \leq 0 \qquad \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \geq 0$$

- pentru o impuritate acceptoare :

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial Z} \geq 0 \quad ; \qquad \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \leq 0$$

La rândul sau viteza de reacţie depinde de T şi ε_s:

$$g = g\,(T, \varepsilon_s)$$

Prin definitie avem:

- pentru o reacţie de tip donor :

$$\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s} > 0$$

- pentru o reacţie de tip acceptor

$$\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s} < 0$$

O impuritate va fi:

a) Promotor dacă :

$$\frac{\partial g}{\partial Z} = \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial Z}\right) > 0$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Otravă dacă:

$$\frac{\partial g}{\partial Z} = \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial Z}\right) < 0$$

Din aceste relaţii se observă că reacţiile acceptoare sunt accelerate de o impuritate donoare şi frânate de o impuritate acceptoare; pentru reacţiile donoare invers.

Astfel o aceeaşi impuritate în acelaşi catalizator poate servi ca promotor în raport cu o reacţie şi ca otrava în raport cu alta.

Dacă o reacţie se compune din două sau mai multe etape succesive dintre care una este de tip donor şi alta acceptor, pe măsura ce creşte proportia de impuritate (Z creşte) adică pentru o deplasare monotona a N_F, rolul de etapă determinanta poate fi transmis de la o etapă, de exemplu donoare, la alta de exemplu acceptoare.

În fig. 4.14. în care se reprezintă relaţia dintre viteza de reacţie şi poziţia N_F, ε_s-, se poate, pentru o reacţie în două etape ca viteza de reacţie, g, să fie deplasată ca urmare a îmbogaţirii cristalului în impuritate, dintr-un punct A situat pe ramura superioară a curbei în punctul B situat pe ramura sa inferioară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

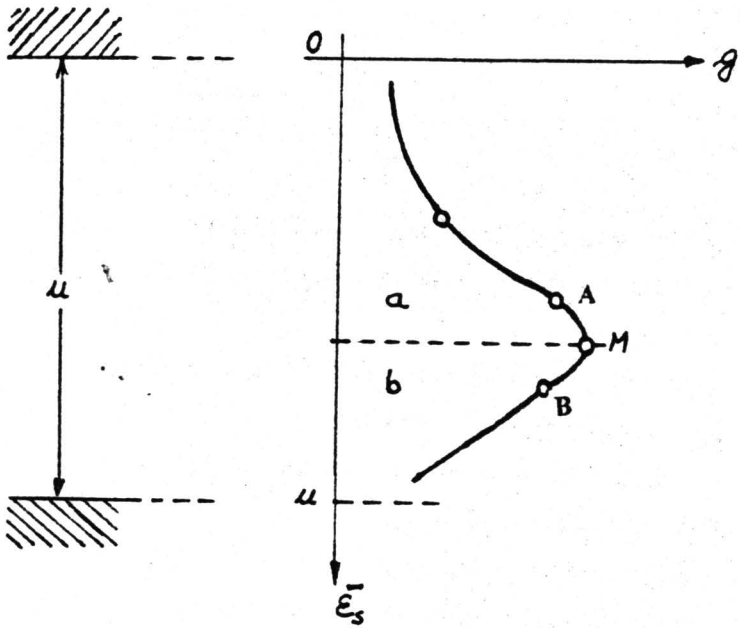


Figura 4.14. Variația vitezei de reacție cu concentrația de impuritate

În punctele A și B derivata $\partial g/\partial \varepsilon_s$ are semne diferite, iar derivata $\partial \varepsilon_s/\partial z$ (pentru o impuritate de natura dată) același semn.

În consecință se vede că o impuritate acționează pentru o anumita concentrație ca promotor într-o reacție dată și ca otrava în raport cu aceeași reacție pentru o alta concentrație.

De asemenea, viteza de reacție, g, variază cu temperatura.

În fig. 4.15. se reprezintă schematic sistemul de curbe $g = g(\varepsilon_s^-)$ corespunzând la diferite temperaturi T.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

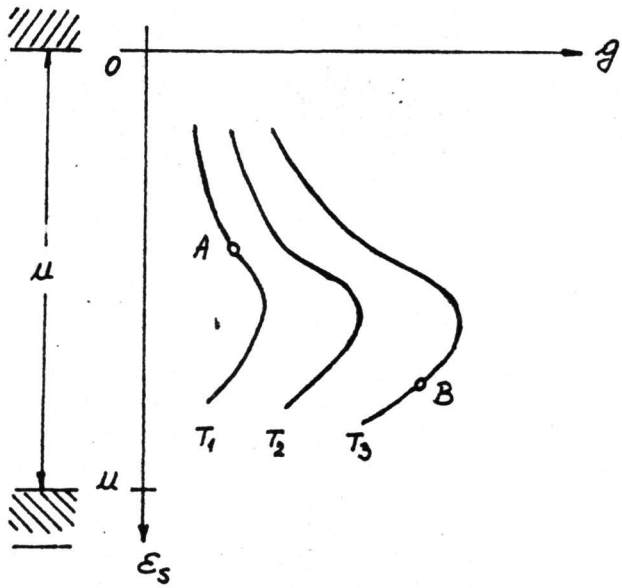


Figura 4.15. Variaţia vitezei de reacţie cu temperatura

Pentru T dat şi Z variabil, g se deplasează pe aceeaşi curbă, în timp ce pentru Z dat şi T variabil se trece de la o curba la alta. Astfel, ca urmare a variaţiei temperaturii (pentru Z = ct) se poate trece din punctul A în B şi invers şi deci, o impuritate de concentraţie dată care joacă rol de promotor la o anumită temperatura poate acţiona ca otravă la altă temperatură.

Din cele prezentate rezultă că noţiunea de promotor şi de otravă îşi pierd caracterul lor universal astfel încât acesti termeni trebuiesc înlocuiţi cu noţiunea mai generală de "modificator".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe de alta parte, reglând proporţia de impuritate într-un semiconductor se poate acţiona nu numai asupra activităţii ci şi selectivităţii catalizatorilor. Astfel, dacă o reacţie se desfăşoară în două directii paralele dintre care una de tip donor şi alta acceptor, prin deplasarea monotona a nivelului Fermi şi variaţia monotona a lui Z, una din direcţiile de reacţie va fi accelerată şi alta frânată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 5. Structura şi activitatea catalitică a izolanţilor

Oxizii izolanţi cei mai utilizati în cataliza formează faze amorfe (geluri) sau micro-cristaline, a caror caracteristică principală este absenţa sarcinilor (electronilor sau găurilor) libere în masă.

Astfel, o serie de oxizi ca: Al_2O_3, SiO_2, ThO_2 etc. sau amestecuri binare de oxizi de tipul SiO_2 - Al_2O_3, SiO_2 - MgO, Al_2O_3 - B_2O_3, SiO_2 - ZrO_2 etc., s-au dovedit activi în reacţiile de tip heterolitic (deshidratare, hidratare, izomerizare, cracare, alchilare, polimerizare).

Proprietăţile catalitice ale acestor oxizi au fost atribuite existenţei pe suprafaţa lor a centrilor acizi. Astăzi este acceptată, în general, existenţa a două tipuri de centri acizi:

a) centri de tip Brönsted (sursă de protoni);

b) centri de tip Lewis (acceptori de electroni).

Centri acizi de tip Brönsted

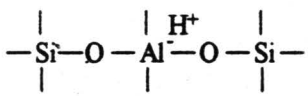
Cauzele care determină apariţia centrilor de tip Brönsted sunt de ordin structural şi se datoresc introducerii într-un oxid a unui alt oxid ai căror cationi se diferenţiază ca valenţă sau număr de coordinaţie.

Se deosebesc astfel trei cazuri:

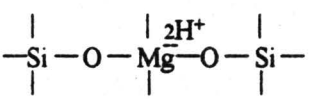
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. - Cationi cu coordinaţie identică, dar cu valenţă diferită:

$SiO_2 \cdot Al_2O_3$ { (Al) : număr de coordinaţie 4 , valenţă 3 ; (Si) : număr de coordinaţie 4 , valenţă 4



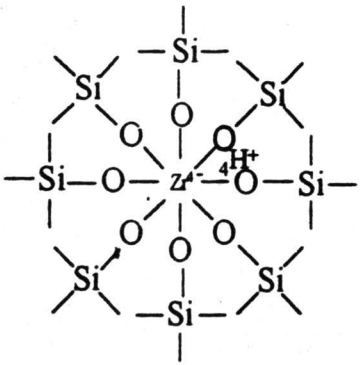
$SiO_2 \cdot MgO$ { (Mg) : număr de coordinaţie 4 , valenţă 2 ; (Si) : număr de coordinaţie 4 , valenţă 4



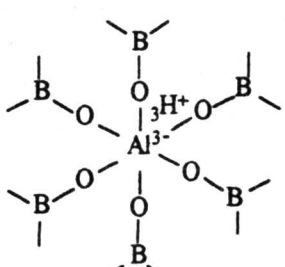
II. - Cationi cu coordinaţie diferită, dar cu valenţă identică

$SiO_2 \cdot ZrO_2$ { (Zr) : număr de coordinaţie 8 , valenţă 4 ; (Si) : număr de coordinaţie 4 , valenţă 4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



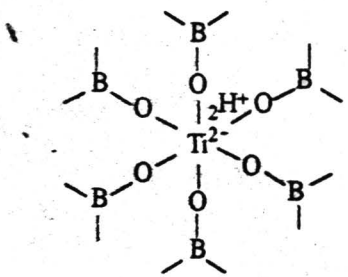
Al_2O_3-B_2O_3 {(Al) : număr de coordinație 6, valență 3; (B) : număr de coordinație 3, valență 3}



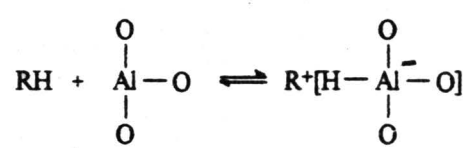
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III. - Cationi cu valență și coordinație diferită:

TiO_2-B_2O_3 { (Ti) : număr de coordinație 6, valență 4 ; (B) : număr de coordinație 3, valență 3



b) **Centri acizi de tip Lewis** (acceptori de electroni) apar ca rezultat al eliminarii apei prin descompunerea termică a hidroxizilor corespunzători sub forma de cationi "descoperiți", care tind să-și completeze sfera de coordinație prin adsorbția moleculelor donoare de electroni, dând nastere unui ion de carboniu:



În ceea ce privește însă natura centrilor acizi și mai ales a celor de tip Bronsted pe suprafața oxizilor simpli, există numeroase controverse.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De exemplu, natura acidității aluminei, un catalizator activ într-o serie de reacții ca cele de deshidratare, izomerizare (la temperaturi relativ joase) sau cracare (la temperaturi relativ înalte) nu este pe deplin clarificată. Deși majoritatea cercetatorilor înclina în favoarea aciditații Lewis, există însă diferite ipoteze privind crearea aciditații Bronsted pe alumina, pe care o leaga de prezența grupărilor OH de suprafață, lucru pus în evidență de mai mulți cercetători.

Astfel, Peri, pe baza unor studii în IR efectuate asupra γ-Al_2O_3 dă un model statistic pentru suprafața acesteia, stabilind existența a cinci tipuri de grupări OH, pe care le clasifica după numărul de oxigeni adiacenți (0-4 atomi de oxigen). Cu această ocazie, el prezintă și un mecanism de formare a γ- Al_2O_3 prin eliminarea treptată a apei de pe o suprafața ideală total hidroxilată. Conform acestui mecanism, îndepartarea grupărilor OH are loc fără ca ordinea locală în rețeaua reziduală a oxidului să fie perturbată, adică fără să se formeze defecte, până la îndepartarea unei cantități de 67% din stratul original. Deshidratarea peste această limita are ca rezultat crearea de defecte la suprafață, respectiv apariția a cinci tipuri de grupări OH superficiale (fig. 5.1.)

Aceste grupări se deosebesc prin configurația vecinătății lor imediate. De asemenea, ele difera prin densitatea locală de sarcină, tipul A fiind cel mai electronegativ (având 4 ioni de oxigen în imediată vecinătate), tipul C cel mai electropozitiv (4 valențe în vecinătate), iar tipul B aproximativ neutru.

Celor cinci tipuri de grupări OH le corespunde o bandă caracteristică în spectrul IR (în domeniul 3700 - 3800 cm^{-1}).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

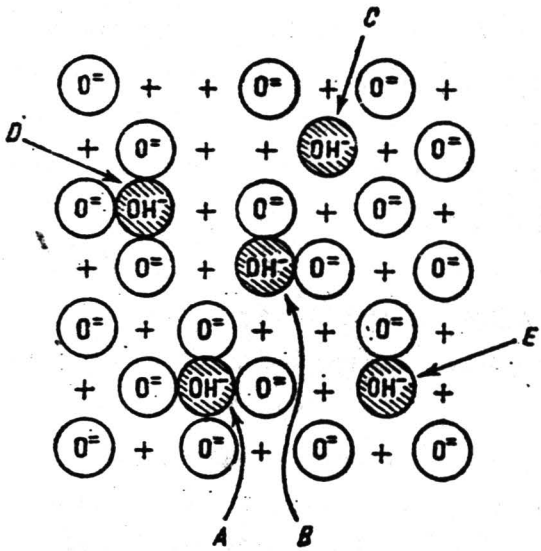
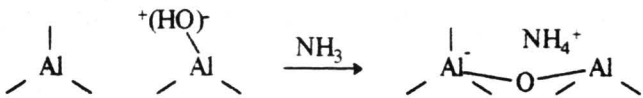


Fig. 5.1. Tipuri de ioni OH^- pe suprafaţa Al_2O_3 după Peri.

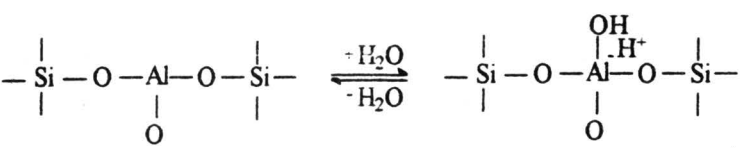
Rezultatele lui Peri au fost confirmate ulterior de studiile lui Pohl şi Ribentisch, care în plus, au precizat natura tipului special de OH răspunzator de aciditatea Brönsted. Astfel, în urma studiilor în IR asupra γ- Al_2O_3 efectuate în diverse condiţii (deshidratare, hidratare, adsorbţie de amoniac) ei au găsit trei frecvenţe caracteristice pentru trei tipuri de grupări OH superficiale provenite prin adsorbţia apei. Din faptul ca numărul grupărilor OH (calculate din coeficientul de extincţie al benzilor respective) corespunzatoare celei mai înalte frecvenţe (3785 cm^{-1}) este foarte apropiat de numărul de centri care adsorb NH_3 sub forma NH_4^+ (identificat în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spectrul IR) aceiaşi autori au tras concluzia ca protonul acestui tip de OH joacă rolul de acid Bronsted:



Cercetările recente asupra aciditaţii catalizatorilor oxizi au evidenţiat faptul că modelele de suprafaţă care reprezintă centrii Bronsted şi, respectiv, centrii Lewis nu trebuiesc imaginate ca structuri precis localizate ci, dimpotrivă, ele trebuiesc privite ca structuri de suprafaţă caracterizate printr-o mobilitate apreciabilă. De altfel, majoritatea dovezilor experimentale atestă posibilitatea de rehidratare a centrilor Lewis formaţi la deshidratare.



În general, se consideră că aciditatea protonica (Brönsted) este predominantă la temperaturi joase, iar cea neprotonică (Lewis) la temperaturi ridicate.

Relaţii între aciditate şi activitate.

O serie de autori au găsit că, pentru anumite reacţii, există o proporţionalitate directă între activitatea catalitica şi numărul centrilor acizi de pe suprafaţa. Ca exemple se pot da reacţiile de descompunere ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

alcoolului izopropilic sau etilic şi de izomerizare a olefinelor pe catalizatori de Al_2O_3 - SiO_2.

Mecanismele reacţiilor în care sunt implicaţi centrii acizi decurg prin intermediari de tip ioni de carboniu.

Exemplu: cracarea 1 - hexenei pe alumină:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + L \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2L \longrightarrow$$

$$\begin{cases} \text{Cracare} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H_2 + CH_2=CH-CH_2L \\ \text{Izomerizare} \longrightarrow \text{izomeri} \xrightarrow{\text{cracare}} \text{produşi} \end{cases}$$

unde L reprezintă centrul Lewis.

Ionul de carboniu obţinut poate propaga în continuare reacţia de cracare dar, după un timp se produc reacţii de tipul :

$$\text{ion de carboniu} \longrightarrow \text{olefină} + H^+$$

Protonul rezultat poate fi captat într-o vacanţa cationică determinând apariţia unui centru Brönsted pasiv şi propagarea lanţului este oprită .

Pe de altă parte,desorbţia speciilor $CH_2 = CH_2 - CH_2L$ şi eliberarea centriior acizi sunt posibile numai în urma reacţiei cu un proton care ar putea fi donat de un centru Brönsted pasiv, conform schemei de reacţie :

$$CH_2=CH-CH_2L \xrightarrow{H^+} CH_2=CH-CH_3 + L$$

În general, dacă aciditatea este de tip Brönsted :

$$R-H + A^-H^+ \longrightarrow A^-R^+ + H_2$$

iar dacă aciditatea este de tip Lewis:

$$R-H + L \longrightarrow R^+ + H-L$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap.6 Cinetica reacţiilor catalitice eterogene

Studiul cineticii reacţiilor catalitice prezintă atât un interes teoretic cât şi unul practic. Astfel, forma legilor cinetice observate permite să se clarifice mecanismul reacţiei şi, în consecinţă, oferă posibilitatea să se aleaga cele mai bune condiţii experimentale (presiunea, temperatura, concentraţia) cât şi dimensiunile reactoarelor pentru o producţie dată.

Procesele care intervin în cursul catalizei eterogene pot fi împărţite în procese de transport în fază fluida şi procese de suprafaţa. Primele includ difuzia reactanţilor şi a produşilor, în timp ce ultimele caracterizează activitatea la suprafaţă.

Singura informaţie cinetică accesibilă experimentului este viteza globală de transformare. Această viteză aparentă depinde de viteza fiecărei etape a actuluzi catalitic (adsorbţia, reacţia în fază adsorbită, transfer extern, transfer intern) şi expresia sa în funcţie de parametrii care definesc sistemul de reacţie va fi mai mult sau mai puţin complexă după cum fenomenele observate relevă numai cinetica chimică sau necesită, pentru a fi interpretate, cuplajul cinetică fizică-cinetică chimică.

Viteza întregului proces este determinată de viteză etapei cele mai lente.

Dacă viteza reacţiei pe suprafaţa catalizatorului este mai mare decât viteza de difuzie, atunci viteza întregului proces va fi determinată de difuzie. Macrocinetica observată a reacţiei se supune ecuaţiilor care pot fi obţinute,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

examinând numai procesele de difuzie şi, prin urmare, nu reflectă o viteza reală a reacţiei chimice pe suprafaţa catalizatorului. În acest caz se spune că procesul se încadrează în domeniul de difuzie şi, de cele mai multe ori, procesul este descris de ecuaţii cinetice de ordinul unu, deoarece viteza procesului de difuzie este proporţională cu concentraţia.

Dacă viteza etapei determinante este mult mai mică decât viteza de difuzie, atunci viteza procesului global va fi determinată de viteza reacţiei chimice. În acest caz, procesul se încadrează în domeniul cinetic.

Dacă viteza de difuzie şi cea a reacţiei chimice, examinate independent una faţă de cealalta sunt comensurabile, atunci procesul se încadrează în domeniul de tranziţie.

Unul şi acelaşi proces, în funcţie de condiţiile experimentale care au loc, se poate plasa în diferite domenii. O mare influenţa asupra caracterului de desfăsurare a procesului chimic eterogen o prezintă presiunea substanţelor reactante, debitul, porozitatea catalizatorilor şi temperatura.

Astfel, la o variaţie de 10% a temperaturii, viteza de difuzie variază de 1-2 ori, iar viteza reacţiei chimice de 3-4 ori. Din acest motiv, la coborârea temperaturii, viteza reacţiei chimice scade mai repede în comparaţie cu viteza de difuzie şi de aceea, la temperaturi mai joase, procesul se plasează cel mai adesea în domeniul cinetic.

În figura 6.1. este prezentată dependenţa $\log k = f(1/T)$ pentru reacţii care au loc în prezenţa frânărilor difuzionale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

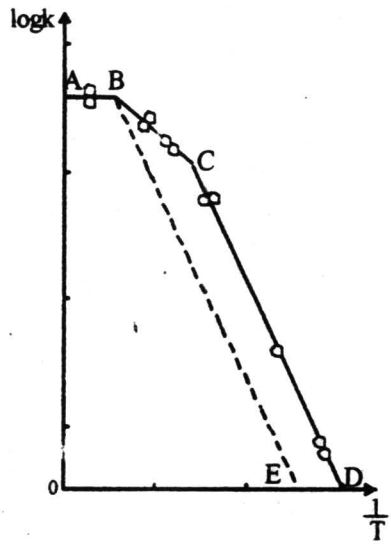


Fig. 6.1. log k = f (1/T) pentru reacţii care au loc în prezenţa frânarilor difuzionale.

Porţiunea AB a curbei corespunde domeniului de difuzie în care are loc procesul şi este caracterizat de independenţa lui k de temperatură.

Porţiunea CD corespunde domeniului cinetic în care se desfăşoară procesul. De obicei, aceasta se caracterizează printr-o mărime considerabila a energiei de activare.

Porţiunea BC corespunde domeniului de tranziţie. De obicei, tranziţiile de la un domeniu la altul nu au un aspect atât de brusc şi curba are o formă mai lină. Un astfel de mers al curbei s-a observat pentru catalizatorii poroşi. În cazul suprafeţelor neporoase, domeniul de tranziţie pe curbe lipseşte practic (curba ABE).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru determinarea teoretică a domeniului în care decurge procesul este necesar să se aprecieze viteza difuziei şi cea a reacţiei chimice în mod separat, ca şi când ele ar avea loc independent. Raportul acestor viteze determina domeniul în care are loc procesul.

Dacă suprafaţa catalizatorului nu este accesibilă în mod egal este posibil ca pe o porţiune a suprafeţei reacţia să decurgă în domeniul cinetic, iar pe altă porţiune în domeniul de difuzie.

În general, la efectuarea reacţiei pe o suprafaţă neuniform accesibila sunt posibile patru domenii limita:

1) Domeniul de difuzie externă.

În acest caz, concentraţia substanţelor care interacţionează chiar pe suprafaţa externă, cu atât mai mult în interiorul porilor este mult mai mică decât în volum. Cinetica procesului este descrisă, în acest caz, de ecuaţiile de difuzie.

2) Domeniul difuziei interne.

Cea mai accesibilă suprafaţă este suprafaţa externă a catalizatorului solid, iar cea mai greu accesibilă este suprafaţa porilor lui.

De aceea, dacă pe suprafaţa externă a catalizatorului, procesul are loc în domeniul cinetic, iar în interiorul porilor lui în domeniul de difuzie, procesul în totalitatea lui se plasează în domeniul de difuzie internă.

Într-un astfel de regim al procesului, concentraţiile substanţelor reactante la suprafaţa externă a catalizatorului poros sunt foarte apropiate de concentraţiile lor în volum. Concentraţiile reactanţilor în pori se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

micşorează de la suprafaţa externă a granulelor catalizatorului poros spre centrul lui, iar concentraţia produşilor de reacţie creşte în acelaşi mod. Cinetica procesului în acest caz, depinde de raportul dintre suprafaţa externă şi cea internă. Dacă aceste mărimi sunt comparabile, atunci cinetica procesului corespunde domeniului de tranziţie.

3) Domeniul cinetic extern.

În acest caz, concentraţia substanţelor reactante pe suprafaţa catalizatorului şi în volum sunt egale, iar reacţia are loc numai pe suprafaţa externă a catalizatorului, neafectând şi suprafaţa lui internă. Cinetica procesului este determinată de cinetica reacţiei chimice.

În domeniul cinetic extern, viteza procesului depinde de mărimea suprafeţei externe a catalizatorului.

4) Domeniul cinetic intern.

Într-un astfel de regim al procesului, concentraţiile substanţelor în volum, pe suprafaţa catalizatorului şi în interiorul porilor lui sunt egale. În acest caz, cinetica globală a procesului este determinată de cinetica reacţiei chimice. Viteza procesului, în domeniul cinetic intern, depinde de marimea totală a suprafeţei catalizatorului (suprafaţa externă şi cea internă).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1. Cinetica reacţiilor catalitice în absenţa limitărilor difuzionale.

Din punct de vedere practic, numai viteza procesului de suprafaţa prezintă interes şi, în consecinţă, trebuie să se elimine influenta difuziei care are loc în catalizatorii poroşi.

Rezultă că, în cazul unui studiu teoretic trebuie să se verifice dacă viteza globală observată este sau nu controlată de difuzie.

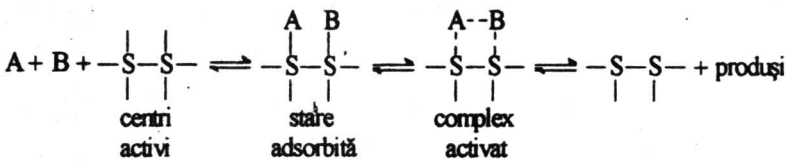
Procesele de suprafaţă în absenţa limitărilor difuzionale au loc prin trei etape: adsorbţia, reacţia superficială şi desorbţia produşilor.

Este însă mult mai probabil că procesele de adsorbţie şi desorbţie să reprezinte treapta determinată de viteză, deoarece în ambele cazuri sunt implicate energii de activare apreciabile. În particular, energiile de activare pentru desorbţie sunt cele mai înalte, pentru multe reacţii desorbţia constituind etapa cea mai lentă. Totuşi, în practica nu este întotdeauna posibil să se separe etapa de reacţie de cea de desorbţie a produşilor. În consecinţă, se obisnuieşte să se considere reacţia pe suprafaţa şi desorbţia produşilor gazoşi ca o singura etapa. Această concepţie a stat la baza tratarii moderne a reactiilor de suprafaţa elaborată de Langmuir şi Hinshelwood. Acest tratament implica mai întâi obţinerea unei expresii pentru concentraţia moleculelor reactante pe suprafaţa şi apoi exprimarea vitezei de formare a produşilor gazoşi în termenii acestor concentraţii de suprafaţă, viteza de reacţie putându-se exprima în termenii concentraţiei reactanţilor gazoşi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

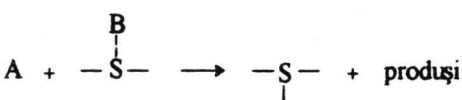
Mecanismul Langmuir - Hinshelwood (LH).

O reacție între A și B în prezența unui catalizator solid poate fi formulată astfel:



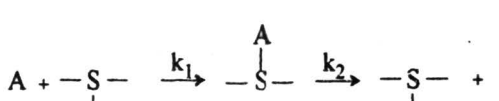
Mecanismul Langmuir - Rideal (LR).

Acest mecanism presupune că reacția are loc între o moleculă în stare de gaz și o moleculă adsorbită astfel încât numai unui din reactanți va fi adsorbit:



Nu este absolut necesar ca A să fie total neadsorbit; s-a postulat numai că molecula A nu reacționează în stare adsorbită.

6.1.1. Reacții monomoleculare de suprafață.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cel mai simplu tratament al reacțiilor de suprafață ce implică molecula unui reactant este cel în termenii izotermei de adsorbție a lui Langmuir, conform căruia fracția acoperită de suprafață, θ_A este legată de presiunea p prin relația:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad (1)$$

Viteza de reacție este proporțională cu θ și poate fi scrisă ca:

$$r = k_2 \theta_A = k_2 \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad (2)$$

unde k_2 este constanta de viteză.

La presiuni suficient de înalte, viteza este independentă de presiune, ceea ce înseamnă că cinetica este de ordinul zero.

În aceste condiții $K_A p_A >> 1$, astfel încât ecuația (2) se reduce la:

$$r = k_2 \qquad (3)$$

La presiuni scazute, cand $K_A p_A << 1$, ecuația (2) se reduce la:

$$r = k_2 K_A p_A \qquad (4)$$

și cinetica este de ordinul întâi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Inhibarea.

O complicație care există frecvent în cazul reacțiilor de suprafața este datorată adsorbției unei alte substanțe decât reactantul, având ca rezultat o micșorare a suprafeței efective de adsorbție și deci a vitezei de reacție.

Dacă fracția de suprafața acoperita de reactantul A este θ_A, iar cea acoperită de substanta inhibitoare i este θ_i, atunci:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_i p_i} \qquad (5)$$

Viteza de reacție va fi:

$$r = k_2 \theta_A = k_2 \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_i p_i} \qquad (6)$$

La presiuni scăzute ale reactantului, $K_A p_A$ este neglijabil în comparație cu 1 + $K_i p_i$ și deci, viteza reacției inhibate va fi:

$$r = k_2 \frac{K_A p_A}{1 + K_i p_i} \qquad (7)$$

Dacă inhibitorul este puternic adsorbit, $K_i p_i$ este mare în raport cu unitatea, astfel încât:

$$r = k_2 \frac{K_A p_A}{K_i p_i} \qquad (8)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacția este deci de ordinul unu în raport cu reactantul și viteza este invers proporțională cu presiunea inhibitorului.

Energia reală și aparentă de activare

Constanta de viteză k_2, care apare în ecuația (2) poate fi exprimată ca:

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad (9)$$

Variația constantei de echilibru K cu temperatura poate fi exprimată de asemenea, printr-o expresie analoaga de tip van't Hoff:

$$\frac{d\ln K_A}{dT} = -\frac{\lambda_A}{RT^2} \qquad (10)$$

unde λ_A este căldura dezvoltată per mol de reactant gazos în procesul de adsorbție (căldura de adsorbție).

Dacă presiunea este mică, viteza este dată de ecuația (4), astfel încât constanta de viteză de ordinul unu este dată de ecuația:

$$k^* = k_2 K_A \qquad (11)$$

Utilizând ecuațiile (9) și (10) urmează că:

$$\frac{d\ln r}{dT} = \frac{d\ln k^*}{dT} = \frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{d\ln K_A}{dT} = \frac{E - \lambda_A}{RT^2} \qquad (12)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia aparentă de activare este dată deci de ($E - \lambda_A$) și ea reprezintă diferența dintre energia reală de activare și căldura de adsorbție a reactantului.

Dacă presiunea reactantului este suficient de înalta, atunci se aplica ecuația (3) și $E_a = E$.

Aceste relații pot fi ilustrate prin diagrame de energie potențială prezentate în figura 6.2.

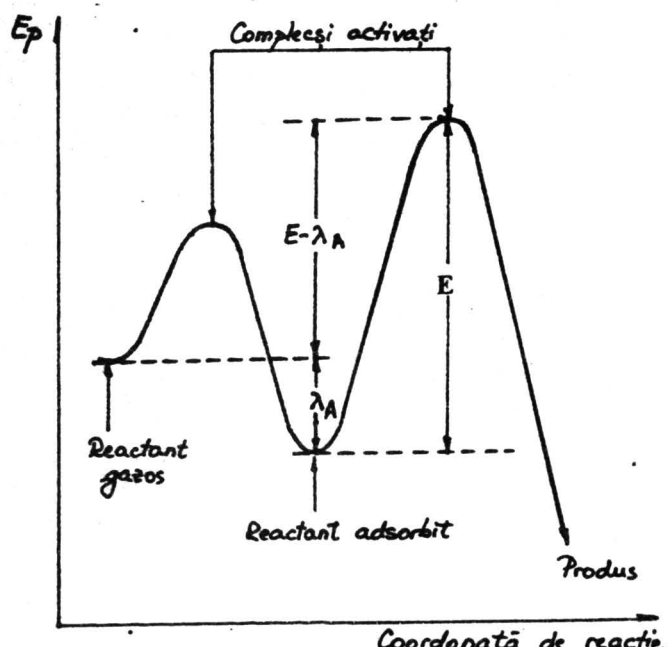


Fig. 6.2. - Diagrama energiei potentiale pentru o reacție de suprafața monomoleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă reacţia este inhibată, energia de activare este modificată prin energia de adsorbţie a inhibitorului:

$$\frac{d\ln r}{dT} = \frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{d\ln K_A}{dT} - \frac{d\ln K_i}{dT} = \frac{E - \lambda_A + \lambda_i}{RT^2} \quad (13)$$

Ca exemplu de ecuaţie monomoleculară se poate considera reacţia de descompunere a amoniacului.

Studiind această reacţie pe platină, Hinshelwood şi Burk au găsit că reacţia este inhibată de hidrogenul produs în reacţie sau prin adaugare de hidrogen, viteza de reacţie fiind dată de ecuaţia:

$$r = k\frac{[NH_3]}{[H_2]} \quad (14)$$

Această relaţie gasită experimental este similară cu ecuaţia (8); evident, amoniacul este legat slab, iar hidrogenul puternic de suprafaţă, în condiţiile experimentale utilizate.

În cazul descompunerii N_2O, ecuaţiile gasite de cei mai mulţi autori reprezintă cazuri particulare ale ecuaţiei generale:

$$r = k\frac{(N_2O)}{1 + a(N_2O) + b(O_2)} \quad (15)$$

Această ecuaţie sugerează că atât N_2O cat şi O_2 sunt puternic adsorbiţi pe suprafaţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.2. Reacţii bimoleculare de suprafaţa.

Reacţiile catalitice bimoleculare de tipul:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

pot decurge, după cum s-a mai amintit, prin unul din urmatoarele mecanisme:

a) - Mecanism Langmuir - Hinshelwood (LH), care presupune că reacţia chimica se desfăşoară între cele două substanţe în stare adsorbită pe centrii vecini.

b) - Mecanism Langmuir - Rideal (LR), care presupune că numai una dintre specii se adsoarbe. În acest caz, reacţia chimica are loc între o moleculă adsorbită şi una în fază gazoasă (sau adsorbită fizic).

Ambele mecanisme se bazează pe ipoteza că etapa determinantă de viteză a întregului proces este reacţia chimica şi nu adsorbţia sau desorbţia componentelor amestecului de reacţie.

Ecuaţiile cinetice deduse pe baza acestor mecanisme folosesc izoterma de adsorbţie Langmuir.

Mecanismul LH:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad (16)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad (17)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

viteza de reacţie a procesului va fi:

$$r = k_2\theta_A\theta_B = \frac{k_2K_AK_Bp_Ap_B}{(1 + K_Ap_A + K_Bp_B)^2} \qquad (18)$$

Dacă presiunea p_B este menţinută constantă, iar p_A a variat, atunci viteza de reacţie variază cu presiunea reactantului în concordanţă cu figura 6.3.

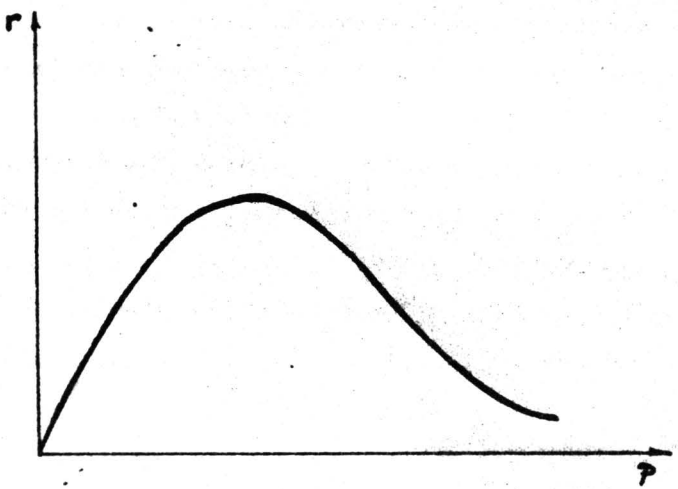


Fig. 6.3. - Reprezentarea schematica a variaţiei vitezei de reacţie cu presiunea reactantului (celelalte condiţii fiind constante) pentru o reacţie bimoleculară, care are loc după un mecanism de tipul LH.

Viteza va creşte la început, trecând printr-un maxim şi apoi scade. Explicaţia scăderii vitezei de reacţie la presiuni înalte este aceea că un reactant îl deplasează pe celalalt pe măsura ce presiunea creşte. Viteza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

maxima corespunde existenței unui număr maxim de perechi A-B învecinate pe suprafață.

Cazuri limită.

1. - **Suprafața parțial acoperită (reactanții se adsorb slab)**; dacă presiunile p_A și p_B sunt suficient de scazute astfel încât K_Ap_A și K_Bp_B pot fi neglijate în comparație cu unitatea, viteza de reacție devine:

$$r = k_2K_AK_Bp_Ap_B \qquad (19)$$

Reacția este deci de ordinul doi, fiind de ordinul unu în raport atât cu A, cât și cu B.

2. - **Substanța A se adsoarbe slab**, adică $K_Ap_A << 1$.

Corespunzător, viteza de reacție este dată de relația:

$$r = \frac{k_2K_AK_Bp_Ap_B}{(1 + K_Bp_B)^2} \qquad (20)$$

În acest caz, viteza este proporțională cu presiunea lui A, dar pe măsura ce presiunea lui B crește, la început viteza crește, trecând printr-un maxim și apoi scade (figura 6.4.). Un asemenea maxim s-a observat în reacția dintre CO_2 și H_2 pe catalizatori de platina și în reacția dintre etilena și hidrogen pe catalizatorii de cupru.

3. - **Reactantul B puternic adsorbit**, astfel încât $K_Bp_B >> 1$, atunci viteza de reacție va fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$r = \frac{k_2 K_A p_A}{K_B p_B} \qquad (21)$$

În acest caz, viteza este invers proporţională cu presiunea reactantului puternic adsorbit B şi ordinul de reacţie în raport cu B poate fi (-1). Un exemplu îl constituie reacţia dintre CO şi O_2 pe catalizator de platina, unde s-a constatat că viteza este direct proporţională cu presiunea O_2 şi invers proporţională cu presiunea CO. Rezultă că CO este puternic adsorbit şi, pe măsura ce presiunea sa creşte deplasează oxigenul de pe suprafaţă.

Mecanismul LR.

Să presupunem că reacţia are loc între o moleculă adsorbită A şi o moleculă în stare gazoasă B. În acest caz, marimea θ_B din ecuaţia vitezei trebuie înlocuita cu presiunea p_B:

$$r = k_2 \theta p_B = \frac{k_2 K_A p_A}{1 + K_A p_A} p_B \qquad (22)$$

Ecuaţia (22) difera de ecuaţia (18) pentru mecanismul LH. În cazul ecuaţiei (22) nu mai există un maxim al vitezei de reacţie pe măsură ce presiunea pA (sau pB) creşte. În schimb, viteza variază cu presiunea fiecarui reactant similar cu graficul din figura 6.4.:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

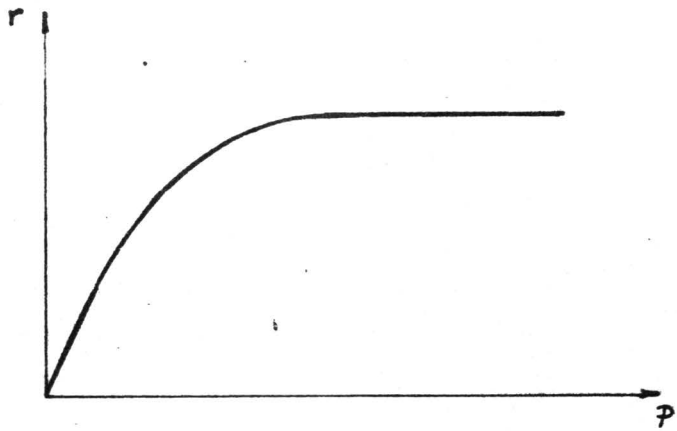


Fig. 6.4. - Reprezentarea schematica a variației vitezei de reacție cu presiunea reactantului (celelalte condiții fiind constante) pentru o reacție bimoleculară, ce are loc după mecanismul LR.

Astfel, o diferențiere între cele două mecanisme poate fi deci aproximată după modul în care variază viteza de reacție Dacă aceasta trece printr-un maxim cu creşterea presiunii, atunci mecanismul Langmuir - Rideal poate fi exclus.

Cazuri limită.

1. - **Substanța A puternic adsorbită** ($K_A p_A >> 1$):

$$r = k_2 p_B \qquad (23)$$

adică reacția este de ordinul zero față de reactantul A şi de ordinul unu față de B.

2. - **Substanța A slab adsorbită** ($K_A p_A << 1$):

$$r = k_2 K_A p_A p_B \qquad (24)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul general, expresia vitezei de reacţie conform teoriei lui Langmuir este prezentată sub forma:

$$r = \frac{k_i \Pi C_i^{\alpha_i}}{[\,1 + K_i^m C_i^m\,]^n} \qquad (25)$$

în care numitorul exprimă competiţia pentru centri de către componentele sistemului; K_i reprezintă constantele de echilibru la adsorbţie, iar α_i - ordineie parţiale de reacţie. Exponenţii m şi n sunt adesea egali cu unitatea, deşi ei pot fi egali cu 1/2 sau, respectiv doi în cazul unei adsorbţii disociative.

Ecuaţia de viteză exprimată sub forma (25) este denumită ecuaţia de viteză a lui Langmuir.

Frecvent, în cataliza eterogenă se utilizează cu bune rezultate o ecuaţie similară legii acţiunii maselor:

$$r = k_i \Pi C_i^{\alpha_i} \qquad (26)$$

propusă de Weller încă din 1956.

Constanta de viteză din ecuaţiile (25) şi (26) este de obicei reprezentata printr-o expresie de tip Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

în care:

k_0 = factorul preexponenţial;
E = energia aparentă de activare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemple.

Reacția etilena - hidrogen. Numeroase lucrări de cinetica efectuate pe o varietate mare de suprafețe au evidențiat faptul că, în funcție de condițiile experimentale și de catalizator, procesul poate decurge prin două sau mai multe mecanisme în același timp.

Pease, studiind reacția pe o suprafața de cupru a obținut că viteza este proporțională cu presiunea hidrogenului și că ea trece printr-un maxim pe măsură ce presiunea etilenei crește, după care devine invers proporțională cu presiunea C_2H_4.

Viteza de reacție este dată, cu o buna aproximație, de relația:

$$r = \frac{k\,(H_2)\,(C_2H_4)}{[\,1 + K\,(C_2H_4)\,]^2} \qquad (27)$$

care este similară cu ecuația (20) și deci, procesul are loc după un mecanism LH cu etilena adsorbita mai puternic decât hidrogenul.

În schimb, rezultatele obținute pe un catalizator de nichel sunt controversate, unii autori propunând ecuația următoare:

$$r = \frac{k\,(H_2)\,(C_2H_4)}{1 + K\,(C_2H_4)} \qquad (28)$$

ce corespunde unui mecanism LR.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toyama în schimb, a găsit că viteza scade la presiuni înalte ale etilenei şi deci, procesul are loc printr-un mecanism LH.

Laidler şi colaboratorii au interpretat rezultatele obţinute de ei şi de alţi autori pe baza ipotezei că cele două mecanisme au loc simultan:

- mecanismul LH este favorizat de introducerea mai întâi a etilenei sau de prezenţa unui exces de etilena;
- mecanismul LR: este favorizat de introducerea mai întâi a hidrogenului sau de prezenţa unui exces de hidrogen.

Reacţii de echilibru.

Să presupunem reacţia:

$$A \underset{\vec{k}_2}{\overset{\vec{k}_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Expresiile vitezei în cazul reacţiei directe şi a celei indirecte vor fi:

$$\vec{r} = \frac{\vec{k} K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \tag{29}$$

$$\overleftarrow{r} = \frac{\overleftarrow{k} K_b p}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \tag{30}$$

Viteza efectivă a transformarii va fi diferenţa dintre $\vec{r}$ şi $\overleftarrow{r}$:

$$r = \vec{r} - \overleftarrow{r} = \frac{\vec{k} K_A p_A - \overleftarrow{k} K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \tag{31}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La echilibru, cele două viteze sunt egale şi deci:

$$\vec{k} K_A p_A = \overleftarrow{k} K_B p_B \qquad (32)$$

de unde :

$$\frac{\vec{k} K_A}{\overleftarrow{k} K_B} = \frac{p_B}{p_A} = K \qquad (33)$$

De aici rezulta că:

- dacă se cunoaşte cu exactitate ecuaţia cinetica a reacţiei directe se poate deduce, cunoscând constanta de echilibru K, cinetica reacţiei inverse;
- un catalizator activ pentru reacţia directă va fi activ şi pentru reacţia inversă.

Limitele expresiilor cinetice prezentate.

Expresiile cinetice prezentate descriu desfăsurarea reacţiilor pe catalizatori solizi în absenţa limitarilor de difuzie internă sau externă.

S-a presupus că moleculele sunt adsorbite după o distribuţie statistică pe o suprafaţă catalitică omogena, ceea ce nu corespunde întotdeauna realitaţii; diferitele feţe cristaline care constituie suprafaţa activă nu au în mod necesar aceeaşi densitate electronică şi deci, aceeaşi activitate, iar una şi aceeaşi moleculă poate da naştere la mai multe tipuri de complecşi de suprafaţa. De asemenea, s-a presupus că adsorbţia se produce fără disociaţia moleculelor adsorbite, ceea ce nu este întotdeauna valabil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2. Cinetica reacţiilor catalitice în prezenţa limitarilor difuzionale (cazul reacţiilor de ordinul întâi)

Catalizatorii folosiţi în practică sunt în majoritatea cazurilor corpuri poroase cu suprafaţa internă dezvoltată. Pentru a ajunge la porţiunile suprafeţei active, aflate în interiorul granulei, reactanţii trebuie să difuzeze prin porii catalizatorilor. Datorita desfăsurarii reacţiei chimice în toată masa granulei, în interiorul catalizatorului se creează gradienţi de concentraţie şi de temperatură. În acest caz, eficacitatea catalizatorului este mai mică decât cea care s-ar realiza în cazul suprafeţei egal accesibile.

Dacă reacţia chimică este lentă, iar difuzia prin pori este mai rapidă, moleculele reactante vor fi capabile să difuzeze adânc în structura de pori, înainte ca ele să reacţioneze. În asemenea condiţii, reacţia va folosi întreaga suprafaţă internă activă a catalizatorului.

În cazul unei reacţii rapide şi a unui catalizator cu pori mici, o moleculă reactantă va reacţiona, datorită ciocnirii cu pereţii porilor, înainte ca ea să poată difuza foarte adânc în pori. În felul acesta, catalizatorul prezintă numai o mică fracţiune de suprafaţa accesibila reacţiei.

În procesele catalitice eterogene, dependenţa vitezei de reacţie de compoziţia amestecului de reacţie şi temperatura poate fi scrisă sub forma:

$$v = k(T)\, f(C_i, P) \qquad (1)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvarea funcției f din expresia (1) prezintă o serie de dificultați, astfel încât este mai comodă aprecierea activității catalitice după mărimea constantei de viteză k.

Pentru a calcula însă constanta intrinsecă de viteză, care poate fi folosită drept criteriu de apreciere al activității catalitice, pornim de la urmatoarele considerațiuni simplificatoare:

1) - procesul este de ordinul unu sau apropiat de unu;

2) - gradienții de temperatura în stratul de catalizator sunt neglijabili;

3) - reacția are loc în principal pe suprafața internă a porilor.

Pentru procesele de ordinul unu, constantele experimentale de viteză pot fi calculate după relația:

$$k_{exp} = \frac{2,3}{\tau} \log \frac{1}{1 - X/X_e} \qquad (2)$$

în care: X = conversia;

X_e = conversia la echilibru;

τ = timpul de contact .

În consecință este de așteptat că, odată cu creșterea temperaturii de reacție, constantele experimentale de viteză calculate din datele de conversie după ecuația (2) să prezinte valori mai mici decât cele reale, ca urmare a impedimentelor difuzionale cauzate de forma și dimensiunea porilor, iar gradul de utilizare al suprafeței exprimat prin factorul de eficacitate să se micșoreze.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Factorul de eficacitate este definit prin raportul:

$$\eta = \frac{\text{viteza experimentală de reacție}}{\text{viteza teoretică în absența limitarilor difuzionale}} \qquad (3)$$

sau

$$\eta = \frac{k_{exp}}{k_v}$$

și poate varia în domeniul $0 \leq \eta \leq 1$.

Valoarea 1, care reprezintă un grad maxim de utilizare a suprafeței este atinsă numai în cazul în care viteza de reacție, atât pe suprafața externă cât și pe cea internă a granulelor de catalizator este aceeași, ceea ce se realizează numai în absența impedimentelor difuzionale.

Valorile lui $\eta < 1$ indică o frânare a transferului de masa prin difuzie, care este cu atât mai mare cu cat valoarea lui η este mai mică.

Determinându-se deci factorul de eficacitate η, constanta experimentală de viteză k_{exp} poate fi corectată astfel încât să se obțina valoarea constantei intrinseci de viteză k_v, conform relației:

$$k_{exp} = k_v \eta \qquad (4)$$

În cazul reacțiilor care decurg în regim difuzional, problema găsirii factorului de eficacitate se rezumă de fapt la cunoașterea modulului adimensional al lui Thiele. El reflectă măsura în care viteza de reacție este afectată de difuzie, experimându-se în cazul cel mai general sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$h = \frac{d}{6}\sqrt{\frac{k_v \rho_a}{D_{eff}}}$$

în care:

ρ_a = densitatea aparentă a catalizatorului;

D_{eff} = coeficientul efectiv de difuzie.

Relația dintre η și h este dată de ecuația:

$$\eta = \frac{1}{h}\left[\frac{1}{\tanh(3h)} - \frac{1}{3h}\right] \qquad (6)$$

În practică, deoarece se dispune de valorile k_{exp}, pentru aflarea lui η se recurge de obicei la un modul experimental Φ, care ilustrează competiția dintre procesul chimic și cel de difuzie prin raportul:

$$\Phi = \frac{k_{exp}}{k_D} \qquad (7)$$

Mărimea k_D reprezintă constanta de difuzie a cărei valoare, atât pentru particulele sferice cât și cilindrice de catalizator este dată de relația:

$$k_D = \frac{36\, D_{eff}}{d^2\, \rho_a}\, \rho_{strat} \qquad (8)$$

în care:

d = diametrul particulelor de catalizator;

ρ_a = densitatea aparentă a particulelor de catalizator;

ρ_{strat} = densitatea stratului de catalizator;

D_{eff} = coeficientul de difuzie efectivă, care include inclusiv coeficienții de difuzie moleculară și Knudsen:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$D_{eff} = \frac{D\theta}{\tau} \qquad (9)$$

în care:

D = coeficientul de difuzie globală;

θ = porozitatea ;

τ = factorul de tortuozitate, care introduce corecţia referitoare la forma şi lungimea porului.

Coeficientul de difuzie globală D, include coeficientul de difuzie ordinară, care are loc în fază gazoasă şi în macropori (D_{12}) şi coeficientul de difuzie Knudsen, care are loc în micropori (D_K), conform relaţiei:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \qquad (10)$$

Difuzia în gaze.

Într-un amestec binar de gaze, fluxul molar de difuzie (g moli/sec cm^2) este proporţional cu gradientul de concentraţie în direcţia difuziei:

$$N_1 = -D_{12}\frac{dC_1}{dX} = -D_{12}\,C_T\,\frac{dY_1}{dX} \qquad (11)$$

unde:

N_1 = fluxul molal de difuzie (g moli/sec cm^2);

D_{12} = coeficient de difuzie pentru gazul 1 care difuzează în gazul 2;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_1 = concentrația speciei 1 (g moli/cm^3);

C_T = concentrația amestecului (g moli/cm^3);

Y_1, Y_2 = fracțiile molare ale speciei 1, respectiv 2.

Coeficientul de difuzie D_{12} depinde de proprietățile moleculare ale celor două gaze și crește destul de rapid odată cu creșterea temperaturii sau cu scăderea presiunii.

Valoarea lui D_{12} variază puțin cu fracțiile molare Y_1 sau Y_2 ale gazelor, dar variază cu schimbările în concentrația totală a amestecului (C_T).

În literatura de specialitate sunt indicate numeroase date experimentale pentru coeficientul D_{12}, pentru diverse sisteme gazoase.

Se consideră că, pentru evaluarea coeficientului de difuzie D_{12}, cele mai bune rezultate se obțin utilizând ecuația teoretică bazată pe teoria cinetica și expresia Lennard - Jones pentru forțe intermoleculare:

$$D_{12} = \frac{0{,}001858\, T^{3/2} \left[(M_1 + M_2)/M_1 M_2 \right]^{1/2}}{P\, \sigma^2_{12}\, \Omega_D} \qquad (12)$$

unde:

T = temperatura (K);

M_1, M_2 = greutățile moleculare ale celor două specii;

P = presiunea totală (atm);

Ω_D = "integrala de coliziune", funcție de KT/ε_{12};

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ε,σ = constante de forţă, care apar în funcţia de potenţial: Lennard - Jones.

Valorile ε şi σ sunt obţinute de obicei din date de vâscozitate, fiind tabelate pentru câteva gaze pure. Pentru celelalte cazuri ele pot fi evaluate din ecuaţiile empirice:

$$\frac{KT}{\varepsilon} = 1{,}30\,\frac{T}{T_c} \qquad (13)$$

şi $$\sigma = 1{,}18\,V_b^{1/3} \qquad (14)$$

în care:

T_c = temperatura critică (K);

V_b = volumul molar (cm^3/g mol) la temperatura normală de fierbere.

La rândul său, V_b poate fi estimat din legea lui Kopp, a volumelor atomice aditive, folosind valori tabelate.

Pentru difuzia în sisteme binare ε_{12} şi σ_{12} sunt evaluate din expresiile empirice:

$$\sqrt{\varepsilon_{12}} = \sqrt{\varepsilon_1\,\varepsilon_2} \qquad (15)$$

$$\frac{KT}{\sqrt{\varepsilon_{12}}} = \frac{KT}{\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}} \qquad (16)$$

$$\sigma_{12} = 1/2\,(\sigma_1 + \sigma_2) \qquad (17)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Difuzia Knudsen. are loc atunci când drumul liber mijlociu al moleculelor gazului are ordinul de mărime apropiat de diametrul porului.

Coeficientul de difuzie Knudsen, D_K, se calculează pe baza relației:

$$D_K = 9700\, r_m \sqrt{T/M} \qquad (18)$$

unde:

r_m = raza medie a porilor (cm);

T = temperatura (K);

M = greutatea moleculară a speciei respective

Raza medie se calculează din relația:

$$r_m = \frac{2V_p}{S_{BET}} \qquad (19)$$

unde:

V_p = volumul total de pori;

$$Vp = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_r}$$

$$\theta = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_a}$$

Între η, ϕ și h există relația:

$$\eta = \frac{\phi}{h^2} \quad \text{sau} \quad \phi = \eta h^2 \qquad (20)$$

și deci :

$$\phi = h\left[\frac{1}{\tanh(3h)} - \frac{1}{3h}\right] \qquad (21)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Eliminând pe h din ecuațiile (20) și (21) se obține o relație directă între η și ϕ, care este reprezentată de o curbă simplă ca în graficul din figura 6.5.

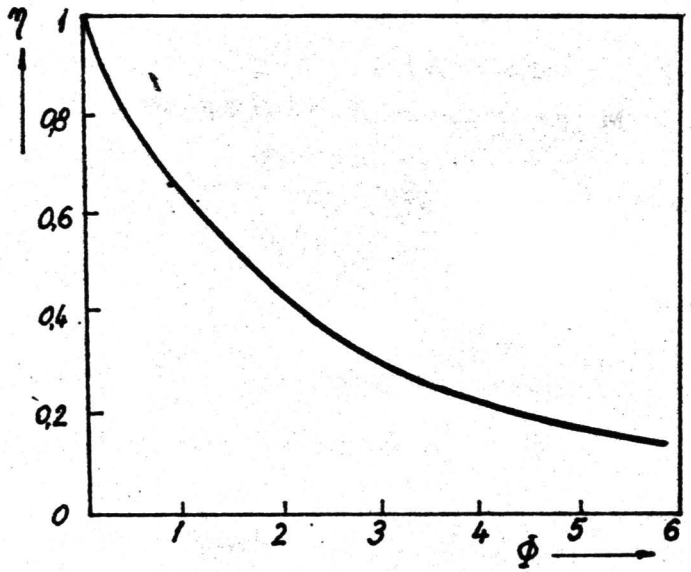


Fig. 6.5. Variația factorului de eficacitate η cu modulul experimental al lui Thiele ϕ

Cunoscând deci valoarea ϕ se determină rapid din grafic η și, pe baza ecuației (4), constanta reală de viteză $k_v = k_{exp}/\eta$ și, implicit, valoarea corectă a energiei aparente de activare (fig. 6.6.).

În domeniul de difuzie internă ordinul de reacție n devine (n + 1/2), iar energia de activare $E_a = E_a/2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

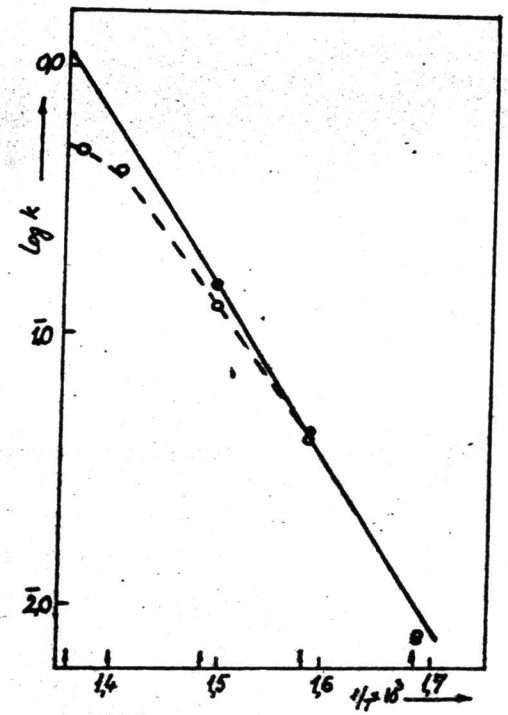


Fig. 6.6. Reprezentari Arrhenius pentru k_{exp} şi k_v.

6.3. Aprecierea experimentală a domeniului în care se desfăşoară procesul catalitic.

Aşa cum s-a arătat, viteza aparentă de reacţie depinde de viteza etapelor elementare prin care are loc procesul catalitic. De aceea, în studiile cinetice pe care le efectuăm este mai întâi necesară determinarea condiţiilor care delimitează cele trei domenii principale în care se desfaşoară procesul catalitic: difuzia externă, difuzia internă şi reacţia chimică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Limitari difuzionale externe.

Pentru a determina condiţiile experimentale în care există gradienţi de concentraţie extragranulară se pot efectua două tipuri de experimente, care constau în variaţia fluxului masic de gaz reactant (F) într-o secţiune de strat catalitic (G), menţinând constant diametrul granulelor:

a) Se variază viteza spaţială, menţinându-se constant timpul de contact:

$$V_v = \frac{1}{\tau} = (\text{vol. de reactant})(\text{vol. de cat.})^{-1}\ t^{-1}$$

Pentru a menţine τ = ct la debite variabile se variază înalţimea stratului de catalizator.

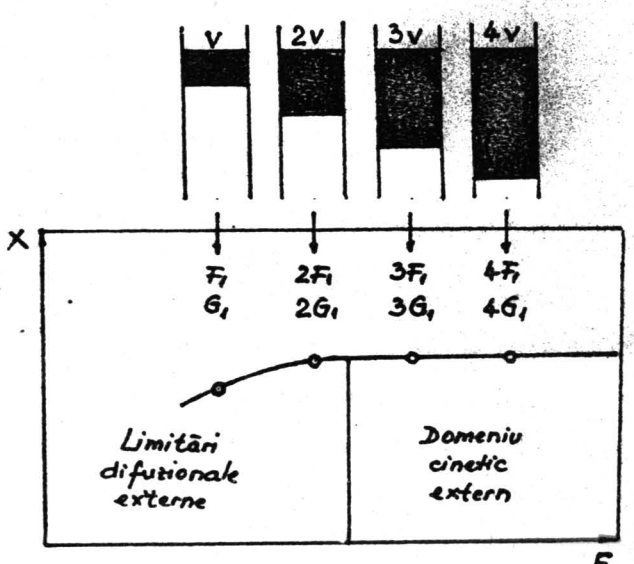


Fig. 6.7. Variaţia conversiei cu fluxul masic de reactanţi pentru diverse straturi de catalizator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

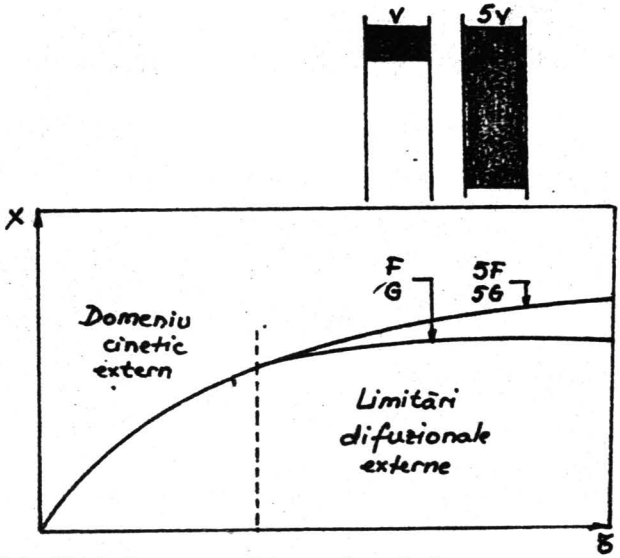


Fig. 6.8. Variaţia conversiei cu timpul de contact pentru două volume de catalizator.

Reprezentând x = f (F) pentru diverse straturi de catalizator se obţin curbe ca cele din figura 6.7. Dacă conversia nu variază se poate trage concluzia că viteza de reacţie nu este limitată de transferurile externe.

b) Se realizează două teste într-un reactor de secţiune dată:

- prima serie este efectuată pe un strat catalitic de volum V;
- a doua serie este efectuată, de exemplu, pe un strat catalitic de volum 5V.

În fiecare serie se variază timpul de contact τ_c şi se trasează cele două curbe reprezentând $x = f(\tau_c)$. Dacă cele două curbe se suprapun, nu există limitări difuzionale externe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Limitari difuzionale interne.

Desigur, una din căile de determinare a impedimentelor difuzionale interne este de a determina modulul lui Thiele ϕ şi implicit, factorul de eficacitate η. Dacă acesta are valori apropiate de 1, atunci nu există limitari difuzionale interne. Dar, deoarece aceste calcule sunt de obicei laborioase este mult mai indicat să se efectueze o serie de experimente bazate pe proporţionalitatea modulului lui Thiele cu dimensiunea granulelor de catalizator. Astfel se realizează o serie de experimente la timp de contact constant, variind granulaţia catalizatorului (fig. 6.9.).

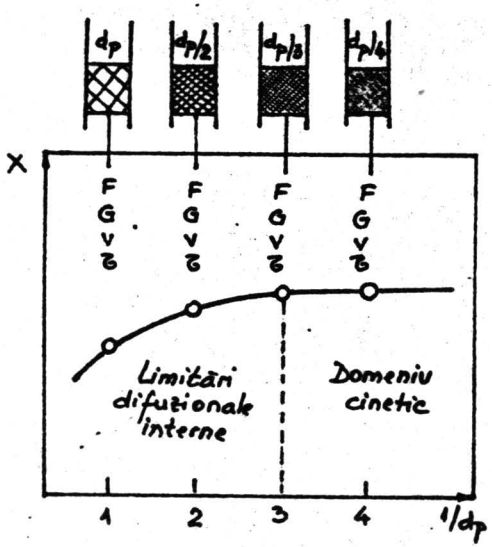


Fig. 6.9. Variaţia conversiei cu granulaţia catalizatorului

În regim cinetic, conversia rămâne constantă, indiferent de granulaţie, în timp ce în regim de difuzie internă, conversia tinde să varieze cu dimensiunea granulelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 7. Aprecierea activităţii catalizatorului după valoarea energiei de activare. Efectul de compensare.

De obicei, activitatea ridicată a unui catalizator este asociată cu o energie de activare scăzută. Dar, trebuie menţionat că o valoare mică a energiei de activare nu este întotdeauna un indiciu al unei activităţi mari.

Aici este cazul să se precizeze că noţiunea de energie de activare include o energie de activare aparentă şi una reală.

Dacă se reprezintă grafic, pe baza datelor experimentale dependenţa logaritmului constantei aparente a vitezei reacţiei chimice eterogene funcţie de 1/T se obţine, de obicei, o dreapta din a cărei panta se calculează energia de activare E_a care reprezintă de fapt, diferenţa dintre energia reală de activare, E şi căldura de adsorbţie ($E_a = E - \lambda_A$).

Deci, energia aparentă de activare este mai mică decât energia reală de activare cu valoarea căldurii de adsorbţie.

Astfel, pentru calcularea energiilor reale de activare este necesară cunoasterea caldurilor de adsorbţie ale substanţelor reactante şi a celor care rezulta. Dar, determinarea experimentală a căldurilor de adsorbţie este destul de dificila, apărând complicaţii şi din faptul că valorile acestora depind mult, datorita neomogenităţii suprafeţei, de gradul de acoperire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O alta limitare a metodei de comparare a catalizatorilor după valoarea energiei de activare implica necesitatea calcularii şi corelarii factorului preexponenţial de energia de activare.

Se stie că viteza de reacţie este legată exponenţial de marimea energiei de activare (ecuaţia lui Arrhenius). În acest caz, variaţii mici ale valorii lui E_a trebuie să influenţeze considerabil asupra marimii vitezei de reacţie.

S-au remarcat totuşi multe cazuri cand, la variaţii ale energiei de activare nu s-au observat variaţii ale vitezei de reacţie.

Este normal deci să se presupuna că o astfel de necorespondenţă este condiţionată de variaţia factorului preexponenţial, care trebuie să compenseze variaţiile accentuate ale energiei de activare. acest fenomen se numeşte "efect de compensare".

Relaţia dintre factorul preexponenţial şi energia de activare este dată de relaţia:

$$\ln k_o = bE + c \qquad (1)$$

unde b şi c sunt constante.

Această dependenţă se mai numeşte şi "regula θ". Altfel spus, creşterile sau scăderile simultane ale energiei de activare şi factorului preexponenţial tind să se compenseze menţinând constantă viteza de reacţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Atunci când efectul de compensare are loc, există o temperatura caracteristica T_s la care toate vitezele de reacție sunt egale (temperatura izocinetica, figura 7.1.)

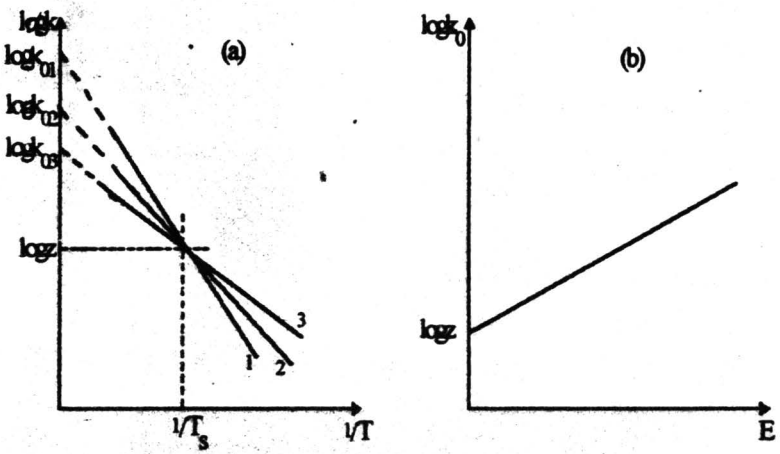


Fig. 7.1. Reprezentarea grafică a relației lui Arrhenius: ln k = ln k_0 - E/RT - graficul (a) și reprezentarea grafică a efectului de compensare normal - graficul (b).

Punctul T_s, în care toate diagramele Arrhenius se intersectează (toate constantele de viteză au aceeași valoare,z, indiferent de marimea energiei de activare) se definește prin ecuația:

$$b = \frac{1}{RT_s} \qquad (2)$$

În acest caz, ecuația lui Arrhenius scrisă pentru punctul de coordonate ($1/T_s$, ln z) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln k_o = \frac{E}{RT_s} + \ln z \qquad (3)$$

Când E = 0, conform relațiilor (1) și (3), rezulta:

$$\ln k_o = \ln z = c \qquad (4)$$

În acest fel se determină semnificațiile celor două constante "b" și "c" din expresia (1), care se poate scrie sub forma:

$$\ln k_o = bE + c = \frac{E}{RTs} + \ln z_o \qquad (5)$$

pentru orice valoare a energiei de activare (E).

În funcție de valorile pe care le poate lua constanta $b = 1/RT_s$ apar mai multe cazuri:

Cazul 1 ($0 < b < \infty$)

În această situație, T_s este situat în intervalul temperaturilor reale așa cum rezulta din figura 7.1. Variațiile lui k_o și E decurg în aceeași direcție (variație simbată), tinzând să se compenseze reciproc.

Acest caz este cunoscut sub numele de "efect de compensare normal".

Cazul 2. ($-\infty < b < 0$)

Diagramele Arrhenius se intersectează în domeniul $-\infty < 1/T_s < 0$, punct obținut prin extrapolare (figura 7.2.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

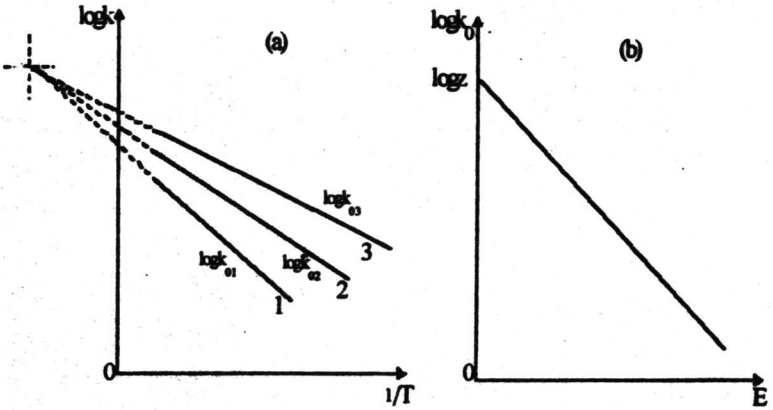


Fig. 7.2. Reprezentarea schematica a "efectului de anticompensare".

Se poate constata uşor că valoarea k_0 variază în sens opus lui E (variaţie antibată). Variaţia lor produce schimbari mari ale constantei de viteză k, fenomen denumit "efect de anticompensare".

Cazul 3. (b = 0)

Diagramele Arrhenius se intersectează la $1/T_s = 0$, figura 7.3. Se observă că mărimea k_0 este constantă indiferent de valorile pe care le ia E. Evident, în acest caz nu are loc compensarea.

Cazul 4. (b = +/- ∞)

Diagramele Arrhenius se intersectează la $1/T_s = +/- \infty$ (figura 7.4.) şi în acest caz nu are loc compensarea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

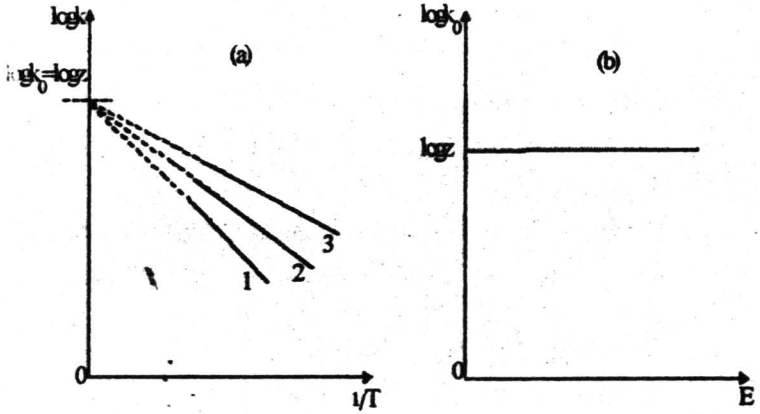


Fig. 7.3. Reprezentarea schematică a efectului de compensare pentru cazul 3.

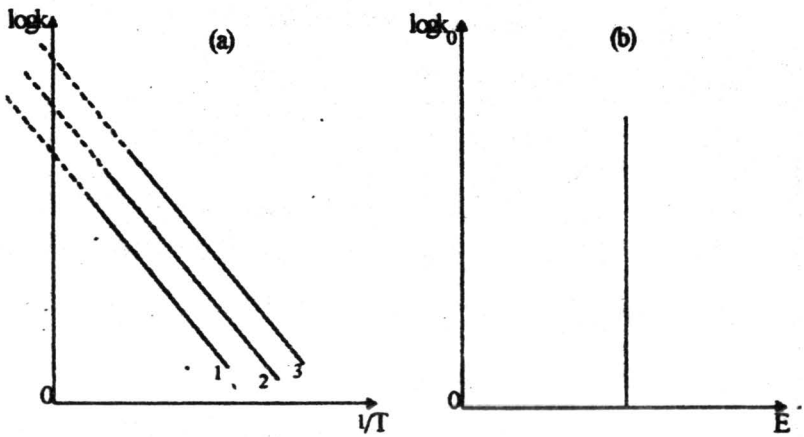


Fig. 7.4. Reprezentarea schematica a efectului de compensare pentru cazul 4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Apariţia efectului de compensare ridică mai multe probleme privind modul corect de apreciere şi comparare a activităţii catalizatorilor, pentru care acest efect a fost pus în evidenţă. Astfel, în figura 7.1. se observă că la temperaturi mai mici decât T_s, ordinea activităţii este 1>2>3, în timp ce la temperaturi mai mari decât T_s, ordinea este inversă.

Bond a arătat că o posibilitate de evitare a acestui inconvenient o constituie compararea temperaturilor necesare pentru a obţine o anumita viteza de reacţie sau grad de transformare, deşi această metoda este semicantitativă. Altă posibilitate consta în compararea vitezelor de reacţie la o anumita temperatura reprezentativă pentru reacţia urmarita, metoda care, deşi este cantitativă, conduce la o ordine arbitrară a vitezelor de reacţie pentru catalizatorii studiaţi.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie selectivă

1. Germain J.E. - "Catalyse hétérogčne", Editura Dunod, Paris, 1959.
2. Clarck A. - "The theory of adsorption and catalysis", Academic Press, New York and London, 1970.
3. Anderson R.B. - "Experimental methods in catalytic research", Academic Press, New York and London, 1968.
4. Mukhlyonov I.P. - "Catalyst Technology", Editura MIR, Moscova, 1976.
5. Udrea M. - " Teză de doctorat", Bucureşti, 1977.
6. Delmon B., Jacobs P.A.,Poncelet G. - "Preparation of Catalysts", Amsterdam - Oxford - New York, 1976.
7. Gerasimov Ya. - "Physical Chemistry", vol. I si II, Editura MIR, Moscova, 1974.
8. Pancencov G.M., Lebedev V.P. - "Chemical Kinetics and Catalysis", Editura MIR, Moscova, 1976.
9. Anderson J.R. - "Structure of metallic catalysts", Academic Press, London - New York, 1975.
10. Michel M., Brunelle J.P. - "Preparation des Catalyseurs Métalliques", recueil de Conferences, fascicule 1, Lyon - Villeurbanne, 22-26 Sept. 1975.
11. Mathieu M.V. - "Chimisorption sur métaux de transition", Recueil de Conferences, fescicule 2, Lyon - Villeurbanne, 22-26 Sept 1975.
12. Wolkenstein Th. - "Physico - chimie de la surface des semiconducteurs", Editura MIR, Moscova, 1977.
13. Popescu A., Angelescu Em. - "Procese catalitice in chimia hidrocarburilor", Editura Didactică si Pedagogică, Bucureşti, 1976.
14. Le Page J.F. - "Catalyse de contact", Ed. Technie, Paris, 1978.
15. Laidler K.J. - "Chemical Kinetics", Mc.Graw - Hill, London, 1965.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

16. Tamaru K. - "Dinamic Heterogenous Catalysis", Academic Press, London, 1978.
17. Satterfield C.N., Sherwood T.K. - "The role of Diffusion in Catalysis", Addison - Wesley Publishing Company Inc., London, 1963.
18. Bond G.C. - "Catalysis by metals", Academic Press, London, 1962.
19. Szabo Z.G., Kallo D., Akad. Kiadó, Budapesta, 1976.
20. Satterfield C.N. - "Mass transfer in heterogenous catalysis", Mit Press, 1970.
21. Anderson J.R. - "Structure of metallic catalysis", Academic Press, London - New York, 1975.
22. Hongen O.F., Watson K.M. - "Chemical Process Principles. Part III. Kinetics and Catalysis", Willey and Sons Inc., London, 1966.
23. Latham J.L., Burgess A.E.- "Elementary Reaction Kinetics.", Butterworths, London-Boston, 1977.
24. Hartley F.R. - "Supported Metal Complexes", D.Reidel Publishing Company,1984
25. Satterfield C.N. - "Heterogenous Catalysis in Practice", Mc.Graw-Hill Book Company, 1980.
26. Thomas J.M., Lambert R.M.- "Characterisation of Cataiysis", John Wiley and Sons Ltd,1980.
27. Colecţia de periodice: Advances in Catalysis, Catalysis, Catalysis Science and Technology, Journal of Catalysis, Kinetika i Kataliz, Applied Catalysis, Industrial and Engineering Chemistry.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI
VERIFICAT 2007
VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 165/1995
la Tipografia Editurii Universităţii Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-021-x

Lei 3400

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro